

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

⑪ N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 819 400

⑫ N° d'enregistrement national : 01 00479

⑮ Int Cl<sup>7</sup> : A 61 K 7/032, A 61 K 7/025, 7/031, 7/043, 7/06

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫ Date de dépôt : 15.01.01.

⑬ Priorité :

⑭ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 19.07.02 Bulletin 02/29.

⑮ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑯ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑰ Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑱ Inventeur(s) : COLLIN NATHALIE.

⑲ Titulaire(s) :

⑳ Mandataire(s) : L'OREAL.

②④ COMPOSITION COSMETIQUE DE MAQUILLAGE OU DE SOIN DES MATIERES KERATINIQUES  
COMPRENANT UN MELANGE DE POLYMERES.

②⑤ L'invention a pour objet une composition comprenant,  
dans un milieu physiologiquement acceptable contenant  
une phase grasse, :

- (i) un premier polymère de masse moléculaire moyen-  
ne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette  
polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés  
pourvus d'au moins un hétéroatome, et éventuellement b)  
des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuel-  
lement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbo-  
ne et étant liées à ces motifs hydrocarbonés,

- (ii) un polymère filmogène anionique,

- (iii) un polymère filmogène cationique.

La composition permet un maquillage rapide des matiè-  
res kératiniques.

Application au maquillage et au soin des matières kéra-  
tiniques, notamment en mascara.

FR 2 819 400 - A1



La présente invention a pour objet une composition de maquillage comprenant un mélange de polymères particuliers pour obtenir un maquillage rapide des matières kératiniques. L'utilisation selon l'invention est plus particulièrement destinée aux fibres kératiniques, notamment sensiblement longitudinales, d'êtres humains tels que les cils, les sourcils et les cheveux ou bien encore les faux-cils ou les postiches. Plus spécialement, la composition est un mascara. Par mascara, on entend une composition de maquillage des cils, une base de maquillage, un produit à appliquer sur un maquillage, dit encore top-coat, ou bien encore un produit de traitement cosmétique des cils.

Les compositions de revêtement des cils, appelées mascara, comprennent généralement, de façon connue, au moins une cire et au moins un polymère filmogène pour déposer un film de maquillage sur les cils et gainer ces derniers, comme le décrit par exemple les documents WO-A-91/12793 et WO-A-95/15741. Les utilisatrices attendent pour ces produits de bonnes propriétés cosmétiques telles que l'adhérence sur les cils, un allongement ou un recourbement des cils, ou bien encore une bonne tenue du mascara dans le temps, notamment une bonne résistance aux frottements par exemple des doigts ou des tissus (mouchoirs, serviettes). Il est notamment connu du document FR-A-2528699 un mascara contenant des cires et une association de polymère anionique et de polymère cationique.

Toutefois, avec ces compositions, les propriétés de maquillage comme le gainage, l'allongement ou le recourbement des cils sont obtenus lorsqu'une quantité importante de produit est déposée sur les cils à l'aide d'un applicateur, telle qu'une brosse à mascara. L'utilisatrice doit donc appliquer plusieurs fois la brosse imprégnée de produit sur les cils, ce qui demande de consacrer un certain temps pour se maquiller et obtenir les résultats de maquillage souhaités. Or ce temps peut être perçu comme beaucoup trop long par les utilisatrices pressées. Un besoin existe donc de disposer de mascaras permettant d'obtenir rapidement et facilement le maquillage attendu.

Le but de la présente invention est de disposer d'une composition de maquillage des matières kératiniques, notamment des fibres kératiniques tels que les cils, s'appliquant facilement sur les matières kératiniques et conduisant rapidement à un maquillage présentant de bonnes propriétés cosmétiques.

Les inventeurs ont constaté de façon surprenante que l'utilisation d'un polymère non ionique à hétéroatome particulier dans une composition cosmétique contenant un polymère anionique et un polymère cationique permet d'améliorer les propriétés d'adhérence de la composition sur les matières kératiniques, notamment sur les fibres kératiniques comme les cils. La composition s'applique facilement sur les matières kératiniques et permet de déposer rapidement la composition en quantité suffisante pour obtenir un maquillage présentant les propriétés cosmétiques at-

tendues. En particulier, on obtient rapidement un dépôt épais du maquillage sur les matières kératiniques ce qui évite aux utilisatrices d'appliquer trop longtemps la composition sur les matières kératiniques. La composition permet donc un maquillage rapide (ou maquillage "express") des matières kératiniques.

- 5 Ainsi, pour un mascara, on obtient un maquillage qui épaissit rapidement les fibres kératiniques, notamment les cils ; on constate ainsi une charge instantanée des cils.

10 De façon plus précise, l'invention a pour objet une composition, notamment de maquillage ou de soin des matières kératiniques, comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable contenant une phase grasse, :

- (i) un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et éventuellement b) des
- 15 chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés,
- (ii) un polymère filmogène anionique,
- (iii) un polymère filmogène cationique.

20 L'invention a également pour objet un procédé cosmétique de maquillage ou de soin non thérapeutique des matières kératiniques, notamment des fibres kératiniques telles que les cils, comprenant l'application sur lesdites matières kératiniques d'une composition telle que définie précédemment.

25 L'invention a aussi pour objet l'utilisation

- (i) d'un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et éventuellement b) des
- 30 chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés,
- (ii) d'un polymère filmogène anionique,
- (iii) d'un polymère filmogène cationique,

35 dans une composition de maquillage des matières kératiniques comprenant un milieu physiologiquement acceptable contenant une phase grasse pour obtenir un maquillage rapide des matières kératiniques.

L'invention a aussi pour objet un procédé cosmétique pour maquiller rapidement les matières kératiniques, consistant à introduire dans une composition cosmétique de maquillage comprenant une phase grasse :

- 40 - (i) un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et éventuellement b) des

chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés,

- (ii) un polymère filmogène anionique,
- (iii) un polymère filmogène cationique.

5

L'invention a également pour objet un procédé cosmétique pour augmenter l'adhérence et/ou la charge rapide d'une composition cosmétique de maquillage, consistant à introduire dans ladite composition contenant une phase grasse :

- (i) un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et éventuellement b) des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés,
- (ii) un polymère filmogène anionique,
- (iii) un polymère filmogène cationique.

10

15

Par milieu physiologiquement acceptable, on entend un milieu non toxique et susceptible d'être appliquée sur la peau, les phanères ou les lèvres d'êtres humains, comme un milieu cosmétique.

20

Par "chaînes fonctionnalisées" au sens de l'invention, on entend une chaîne alkyle comportant un ou plusieurs groupes fonctionnels ou réactifs notamment choisis parmi les groupes amides, hydroxyle, éther, oxyalkylène ou polyoxyalkylène, halogène, dont les groupes fluorés ou perfluorés, ester, siloxane, polysiloxane. En outre, les atomes d'hydrogène d'une ou plusieurs chaînes grasses peuvent être substituées au moins partiellement par des atomes de fluor.

25

Selon l'invention, ces chaînes peuvent être liées directement au squelette polymérique ou via une fonction ester ou un groupement perfluoré.

30

Par "polymère", on entend au sens de l'invention un composé ayant au moins 2 motifs de répétition, et de préférence au moins 3 motifs de répétition, qui sont identiques.

35

Par "motifs de répétition hydrocarbonés", on entend au sens de l'invention un motif comportant de 2 à 80 atomes de carbone, et de préférence de 2 à 60 atomes de carbone, portant des atomes d'hydrogène et éventuellement des atomes d'oxygène, qui peut être linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé. Ces motifs comprennent, en outre, chacun de un à plusieurs hétéroatomes avantageusement non pendants et se trouvant dans le squelette polymérique. Ces hétéroatomes sont choisis parmi les atomes d'azote, de soufre, de phosphore et leurs associations, associés éventuellement à un ou plusieurs atome d'oxygène. De préférence, les motifs comportent un atome d'azote en particulier non pendant. Ces motifs

40

comportent, en outre, avantageusement, un groupe carbonyle, en particulier lorsque l'hétéroatome est un atome d'azote pour former un motif amide.

5 Les motifs à hétéroatome sont en particulier des motifs amide formant un squelette du type polyamide, des motifs carbamate et/ou urée formant un squelette polyuréthane, polyurée et/ou polyurée-uréthane. De préférence, ces motifs sont des motifs amide. Avantageusement, les chaînes pendantes sont liées directement à l'un au moins des hétéroatomes du squelette polymérique. Selon un mode de réalisation, le premier polymère comprend un squelette polyamide.

10 Avantageusement, le premier polymère selon l'invention est un polymère non ionique.

15 Le premier polymère peut comprendre entre les motifs hydrocarbonés des motifs siliconés ou des motifs oxyalkylénés.

20 En outre, le premier polymère de la composition de l'invention comprend avantageusement de 40 à 98 % de chaînes grasses par rapport au nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses et mieux de 50 à 95 %. La nature et la proportion des motifs à hétéroatome est fonction de la nature de la phase grasse et est en particulier similaire à la nature polaire de la phase grasse. Ainsi, plus les motifs à hétéroatome sont polaires et en proportion élevée dans le premier polymère, ce qui correspond à la présence de plusieurs hétéroatomes, plus le premier polymère a de l'affinité avec les huiles polaires. En revanche, plus les motifs à hétéroatome sont peu polaires voire apolaires ou en proportion faible, plus le premier polymère a de l'affinité avec les huiles apolaires.

30 Le premier polymère est avantageusement un polyamide. Aussi, l'invention a également pour objet une composition contenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, :

- 35 - (i) un polyamide de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs répétitifs amide, et b) éventuellement au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 8 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs amide,
- 40 - (ii) un polymère anionique,
- (iii) un polymère cationique.

De préférence, les chaînes grasses pendantes sont liées à l'un au moins des atomes d'azote des motifs amide du premier polymère.

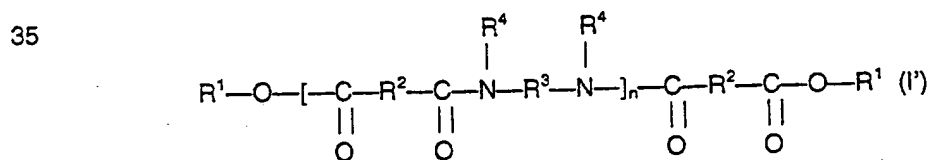
En particulier, les chaînes grasses de ce polyamide représentent de 40 à 98 % du nombre total des motifs amide et des chaînes grasses, et mieux de 50 à 95 %.

Avantageusement, le premier polymère, et en particulier le polyamide, de la composition selon l'invention présente une masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000 (notamment allant de 1000 à 100 000), en particulier inférieure à 50 000 (notamment allant de 1000 à 50 000), et plus particulièrement allant de 1000 à 30 000, de préférence de 2000 à 20 000, et mieux de 2000 à 10 000.

Comme premiers polymères préférés utilisables dans l'invention, on peut citer les polyamides ramifiés par des chaînes grasses pendantes et/ou des chaînes grasses terminales ayant de 6 à 120 atomes de carbone et mieux de 8 à 120 et notamment de 12 à 68 atomes de carbone, chaque chaîne grasse terminale étant liée au squelette polyamide par au moins un groupe de liaison en particulier ester. De préférence, ces polymères comportent une chaîne grasse à chaque extrémité du squelette polymérique et en particulier du squelette polyamide. Comme autre groupe de liaison on peut citer les groupes éther, amine, thioéther, urée, uréthane, thioester, thiourée, thiouréthane.

Ces premiers polymères sont de préférence des polymères résultant d'une polycondensation entre un diacide carboxylique ayant au moins 32 atomes de carbone (ayant notamment de 32 à 44 atomes de carbone) avec une diamine ayant au moins 2 atomes de carbone (notamment de 2 à 36 atomes de carbone). Le diacide est de préférence un dimère issu d'acide gras à insaturation éthylénique ayant au moins 16 atomes de carbone, de préférence de 16 à 24 atomes de carbone, comme l'acide oléique, linoléique ou linolénique. La diamine est de préférence l'éthylène diamine, l'hexylène diamine, l'hexaméthylène diamine. Pour les polymères comportant un ou 2 groupements d'acide carboxylique terminaux, il est avantageux de les estérifier par un monoalcool ayant au moins 4 atomes de carbone, de préférence de 10 à 36 atomes de carbone et mieux de 12 à 24 et encore mieux de 16 à 24, par exemple 18 atomes de carbone.

Ces polymères sont plus spécialement ceux décrits dans le document US-A-5783657 de la société Union Camp. Chacun de ces polymères satisfait notamment à la formule (I') suivante :



dans laquelle n désigne un nombre entier de motifs amide tel que le nombre de groupes ester représente de 10 % à 50 % du nombre total des groupes ester et amide ; R<sup>1</sup> est à chaque occurrence indépendamment un groupe alkyle ou alcé-

nyle ayant au moins 4 atomes de carbone et notamment de 4 à 24 atomes de carbone ;  $R^2$  représente à chaque occurrence indépendamment un groupe hydrocarboné en  $C_4$  à  $C_{42}$  à condition que 50 % des groupes  $R^2$  représentent un groupe hydrocarboné en  $C_{30}$  à  $C_{42}$  ;  $R^3$  représente à chaque occurrence indépendamment un groupe organique pourvu d'au moins 2 atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et optionnellement d'un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote ; et  $R^4$  représente à chaque occurrence indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{10}$  ou une liaison directe à  $R^3$  ou à un autre  $R^4$  de sorte que l'atome d'azote auquel sont liés à la fois  $R^3$  et  $R^4$  fasse partie d'une structure hétérocyclique définie par  $R^4-N-R^3$ , avec au moins 50 % des  $R^4$  représentant un atome d'hydrogène.

Dans le cas particulier de la formule (I'), les chaînes grasses terminales éventuellement fonctionnalisées au sens de l'invention sont des chaînes terminales liées au dernier hétéroatome, ici l'azote, du squelette polyamide.

En particulier, les groupes ester de la formule (I'), qui font partie des chaînes grasses terminales et/ou pendantes au sens de l'invention, représentent de 15 à 40 % du nombre total des groupes ester et amide et mieux de 20 à 35 %. De plus,  $n$  représente avantageusement un nombre entier allant de 1 à 5 et mieux supérieur à 2. De préférence,  $R^1$  est un groupe alkyle en  $C_{12}$  à  $C_{22}$  et de préférence en  $C_{16}$  à  $C_{22}$ . Avantageusement,  $R^2$  peut être un groupe hydrocarboné (alkylène) en  $C_{10}$  à  $C_{42}$ . De préférence, 50 % au moins et mieux au moins 75 % des  $R^2$  sont des groupes ayant de 30 à 42 atomes de carbone. Les autres  $R^2$  sont des groupes hydrogénés en  $C_4$  à  $C_{19}$  et même en  $C_4$  à  $C_{12}$ . De préférence,  $R^3$  représente un groupe hydrocarboné en  $C_2$  à  $C_{36}$  ou un groupe polyoxyalkyléné et  $R^4$  représente un atome d'hydrogène. De préférence,  $R^3$  représente un groupe hydrocarboné en  $C_2$  à  $C_{12}$ .

Les groupes hydrocarbonés peuvent être des groupes linéaires, cycliques ou ramifiés, saturés ou insaturés. Par ailleurs, les groupes alkyle et alkylène peuvent être des groupes linéaires ou ramifiés, saturés ou non.

En général, les polymères de formule (I') se présentent sous forme de mélanges de polymères, ces mélanges pouvant en outre contenir un produit de synthèse correspondant à un composé de formule (I') où  $n$  vaut 0, c'est-à-dire un diester.

A titre d'exemple de premiers polymères selon l'invention, on peut citer les produits commerciaux vendus par la société Arizona Chemical sous les noms Uniclear 80 et Uniclear 100. Ils sont vendus respectivement sous forme de gel à 80 % (en matière active) dans une huile minérale et à 100 % (en matière active). Ils ont un point de ramollissement de 88 à 94°C. Ces produits commerciaux sont un mélange de copolymères d'un diacide en  $C_{36}$  condensé sur l'éthylène diamine, de

masse moléculaire moyenne en poids d'environ 6000. Les groupes ester terminaux résultent de l'estérification des terminaisons d'acide restantes par l'alcool cétylique, stéarylique ou leurs mélanges (appelés aussi alcool cétylstéarylique).

- 5 Comme premier polymère utilisable dans l'invention, on peut encore citer les résines polyamides résultant de la condensation d'un acide di-carboxylique aliphatique et d'une diamine (incluant les composés ayant plus de 2 groupes carbonyle et 2 groupes amine), les groupes carbonyle et amine de motifs unitaires adjacents étant condensés par une liaison amide. Ces résines polyamides sont notamment  
10 celles commercialisées sous la marque Versamid® par les sociétés General Mills, Inc. et Henkel Corp. (Versamid 930, 744 ou 1655) ou par la société Olin Mathieson Chemical Corp., sous la marque Onamid® notamment Onamid S ou C. Ces résines ont une masse moléculaire moyenne en poids allant de 6000 à 9000. Pour plus d'information sur ces polyamides, on peut se référer aux documents US-A-  
15 3645705 et US-A-3148125. Plus spécialement, on utilise les Versamid® 930 ou 744.

On peut aussi utiliser les polyamides vendus par la société Arizona Chemical sous les références Uni-Rez (2658, 2931, 2970, 2621, 2613, 2624, 2665, 1554, 2623,  
20 2662) et le produit vendu sous la référence Macromelt 6212 par la société Henkel. Pour plus d'information sur ces polyamides, on peut se référer au document US-A-5500209.

Il est aussi possible d'utiliser des résines de polyamides issues de légumes  
25 comme celles décrites dans les brevets US-A-5783657 et US-A-5998570.

Le premier polymère présent dans la composition selon l'invention a avantageusement une température de ramollissement supérieure à 65°C et pouvant aller jusqu'à 190°C. De préférence, il présente une température de ramollissement allant de 70 à 130°C et mieux de 80 à 105°C. Le premier polymère est en particulier un polymère non cireux.  
30

De préférence, le premier polymère selon l'invention répond à la formule (I) mentionnée précédemment. Ce premier polymère présentent du fait de leur(s)  
35 chaîne(s) grasse(s), une bonne solubilité dans les huiles et donc conduisent à des compositions macroscopiquement homogènes même avec un taux élevé (au moins 25%) de polymère, contrairement à des polymères exempts de chaîne grasse.

40 Le premier polymère peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,01 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,05 % à 5 % en poids, et mieux allant de 0,1 % à 3 % en poids.

Selon l'invention, la composition selon l'invention peut contenir tout polymère filmogène anionique, de préférence non réticulé, ou cationique connu en soi.

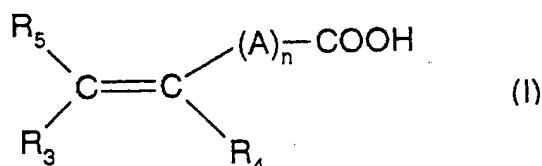
- 5 Ces polymères peuvent être utilisés sous forme solubilisée ou sous forme de dispersions aqueuses de particules solides de polymère. Le polymère cationique et le polymère anionique sont différents du premier polymère décrit précédemment. Dans la présente demande, on entend par "polymère filmogène", un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

10

Les polymères anioniques généralement utilisés peuvent être des polymères comportant des groupements dérivés d'acide carboxylique, sulfonique ou phosphorique et peuvent avoir un poids moléculaire moyen en poids compris entre environ 500 et 5.000.000, et de préférence supérieur à 100000 et inférieur ou égal à

15

- 1) Les groupements carboxyliques peuvent être apportés par des monomères mono ou diacides carboxyliques insaturés tels que ceux répondant à la formule (I) suivante :



20

dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène ou soufre, R<sub>5</sub> désigne un atome d'hydrogène, un

25 groupement phényle ou benzyle, R<sub>3</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle, R<sub>4</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement -CH<sub>2</sub>-COOH, phényle ou benzyle ;

30

Dans la formule précitée un radical alkyle inférieur désigne de préférence un groupement ayant 1 à 4 atomes de carbone et en particulier, méthyle et éthyle.

Les polymères anioniques à groupements carboxyliques préférés selon l'invention sont :

35

- A) les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels (notamment sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux, d'ammoniums) et en particulier les produits commercialisés sous les dénominations VERSICOL E ou K par la société ALLIED COLLOID, ULTRAHOLD par la société BASF, DARVAN 7 par la société VANDERBILT.

B) les copolymères des acides acrylique ou méthacrylique avec un monomère monoéthylénique tel que l'éthylène, le styrène, les esters vinyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique. Ces copolymères peuvent être greffés sur un polyalkylène glycol tel que le polyéthylène glycol. De tels polymères sont décrits en particulier dans le brevet français 1.222.944 et la demande allemande 2.330.956. On peut notamment citer les copolymères comportant dans leur chaîne un motif acrylamide éventuellement N-alkylé et/ou hydroxyalkylé tels que décrits notamment dans les demandes de brevets luxembourgeois 75370 et 75371 ou proposés sous la dénomination QUADRAMER par la Société AMERICAN CYANAMID. On peut citer aussi les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide commercialisés sous la forme de leur sel de sodium sous les dénominations RETEN 421, 423 ou 425 par la Société HERCULES. On peut également citer les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et les terpolymères de vinylpyrrolidone, d'acide (méth)acrylique et de (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> par exemple de lauryle (tel que celui commercialisé par la société ISP sous la dénomination ACRYLIDONE LM), de tertiobutyle (LUVIFLEX VBM 70 commercialisé par BASF) ou de méthyle (STEPANHOLD EXTRA commercialisé par STEPAN) et les terpolymères acide méthacrylique/ acrylate d'éthyle/ acrylate de tertiobutyle tel que le produit commercialisé sous la dénomination LUVIMER 100 P par la société BASF.

C) les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que ceux comportant dans leur chaîne des motifs acétate ou propionate de vinyle et éventuellement d'autres monomères tels que esters allyliques ou méthallyliques, éther vinylique ou ester vinylique d'un acide carboxylique saturé linéaire ou ramifié à longue chaîne hydrocarbonée tels que ceux comportant au moins 5 atomes de carbone, ces polymères pouvant éventuellement être greffés ou encore un ester vinylique, allylique ou méthallylique d'un acide carboxylique  $\alpha$ - ou  $\beta$ -cyclique. De tels polymères sont décrits entre autres dans les brevets français 1.222.944, 1.580.545, 2.265.782, 2.265.781, 1.564.110 et 2.439.798. Des produits commerciaux entrant dans cette classe sont les résines 28-29-30, 26-13-14 et 28-13-10 commercialisées par la société NATIONAL STARCH.

D) les copolymères dérivés d'acides ou d'anhydrides carboxyliques monoinsaturés en C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> choisis parmi :

- les copolymères comprenant (i) un ou plusieurs acides ou anhydrides maléique, fumarique, itaconique et (ii) au moins un monomère choisis parmi les esters vinyliques, les éthers vinyliques, les halogénures vinyliques, les dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters, les fonctions anhydrides de ces copolymères étant éventuellement monoestérifiées ou monoamidifiées ; De tels polymères sont décrits en particulier dans les brevets US 2.047.398, 2.723.248, 2.102.113, le brevet GB 839.805 et notamment ceux commercialisés sous les dénominations GANTREZ AN ou ES, AVANTAGE CP par la société ISP.

- les copolymères comprenant (i) un ou plusieurs anhydrides maléique, citraconique, itaconique et (ii) un ou plusieurs monomères choisis parmi les esters allyliques ou méthallyliques comportant éventuellement un ou plusieurs groupement acrylamide, méthacrylamide,  $\alpha$ -oléfine, esters acryliques ou méthacryliques, acides acrylique ou méthacrylique ou vinylpyrrolidone dans leur chaîne, les fonctions anhydrides de ces copolymères étant éventuellement monoestérifiées ou monoamidifiées.

Ces polymères sont par exemple décrits dans les brevets français 2.350.384 et 2.357.241 de la demanderesse.

10

E) les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates,

F) les sels de sodium des acides polyhydroxycarboxyliques.

- et leurs mélanges.

15

2) Les polymères comprenant les groupements sulfoniques peuvent être des polymères comportant des motifs vinylsulfonique, styrène sulfonique, naphthalène sulfonique, acrylamido alkylsulfonique, ou bien encore des polyesters sulfoniques.

20

Ces polymères peuvent être notamment choisis parmi :

- les sels de l'acide polyvinylsulfonique ayant un poids moléculaire moyen en poids compris entre environ 1.000 et 100.000 ainsi que les copolymères avec un comonomère insaturé tel que les acides acrylique ou méthacrylique et leurs esters ainsi que l'acrylamide ou ses dérivés, les éthers vinyliques et la vinylpyrrolidone ;

25

- les sels de l'acide polystyrène sulfonique les sels de sodium ayant un poids moléculaire moyen en poids d'environ 500.000 et d'environ 100.000 commercialisés respectivement sous les dénominations Flexan 500 et Flexan 130 par National Starch. Ces composés sont décrits dans le brevet FR 2.198.719 ;

30

- les sels d'acides polyacrylamide sulfoniques ceux mentionnés dans le brevet US 4.128.631 et plus particulièrement l'acide polyacrylamidoéthylpropane sulfonique commercialisé sous la dénomination COSMEDIA POLYMER HSP 1180 par Henkel ;

35

- les polyesters sulfoniques portant au moins un groupement  $-SO_3M$  avec M représentant un atome d'hydrogène, un ion ammonium  $NH_4^+$  ou un ion métallique. Le copolyester peut être par exemple un copolymère d'au moins un diacide carboxylique, d'au moins un diol et d'au moins un monomère aromatique bifonctionnel portant un groupement  $-SO_3M$  avec M représentant un atome d'hydrogène, un ion ammonium  $NH_4^+$  ou un ion métallique.

40

L'acide dicarboxylique peut être choisi parmi l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique. Le diol peut être choisi parmi l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le 1,3-propanediol, le 1,4-cyclohexane diméthanol, le 1,4-butanediol. Le monomère aromatique bifonctionnel portant le groupement -SO<sub>3</sub>M peut être choisi parmi l'acide sulfoisophtalique, notamment le sel de sodium de l'acide 5-sulfo-isophtalique, l'acide sulfotéréphtalique, l'acide sulfophtalique, l'acide 4-sulfonaphtalène-2,7-dicarboxylique.

- 10 Comme polyester préféré, on peut utiliser un polyester consistant essentiellement en des unités répétées d'acide isophtalique, de diol et d'acide sulfo-isophtalique, et notamment les sulfopolyesters obtenus par condensation de di-éthylèneglycol, de cyclohexane di-méthanol, d'acide isophtalique, d'acide sulfoisophtalique. Comme polyester sulfonique, on peut utiliser ceux commercialisés sous les dénominations
- 15 AQ55S, AQ 38S, AQ 29S par la société EASTMAN.

On peut également employer comme polymère anionique l'acide (désoxy)ribonucléique.

- 20 Selon l'invention, les polymères anioniques sont de préférence choisis parmi les copolymères d'acide acrylique tels que les terpolymères acide acrylique / acrylate d'éthyle / N-tertiobutylacrylamide commercialisés notamment sous la dénomination ULTRAHOLD STRONG par la société BASF, les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que les terpolymères acétate de vinyle / tertio-butyl benzoate de
- 25 vinyle / acide crotonique et les terpolymères acide crotonique / acétate de vinyle/ néododécanoate de vinyle commercialisés notamment sous la dénomination Résine 28-29-30 par la société NATIONAL STARCH, les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques,
- 30 l'acide acrylique et ses esters tels que les copolymères méthylvinyléther/anhydride maléique mono estérifiés commercialisés par exemple sous la dénomination GANTREZ par la société ISP, les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle commercialisés sous la dénomination EUDRAGIT L par la société ROHM PHARMA, les copolymères d'acide méthacrylique/ méthacrylate de
- 35 méthyle / acrylate d'alkyle en C1-C4 / acide acrylique ou méthacrylate d'hydroxyalkyle en C1-C4 commercialisés sous forme de dispersions sous la dénomination AMERHOLD DR 25 par la société AMERCHOL ou sous la dénomination ACUDYNE 255 par la société ROHM & HAAS, les copolymères d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle commercialisés sous la dénomination LUVIMER MAEX
- 40 ou MAE par la société BASF et les copolymères acétate de vinyle/acide crotonique, les copolymères acétate de vinyle/acide crotonique greffés par du polyéthylèneglycol sous la dénomination ARISTOFLEX A par la société BASF, les homopolymères d'acide acrylique ou méthacrylique commercialisés par exemple sous la

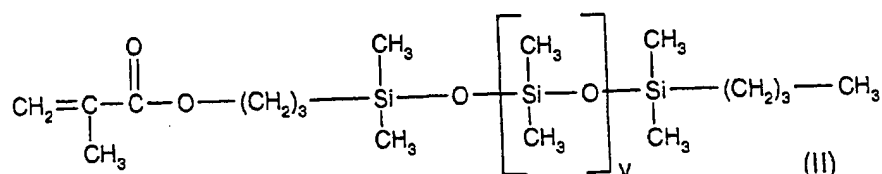
dénomination VERSICOL E 5 ou le polyméthacrylate de sodium vendu sous la dénomination DARVAN 7 par la société VANDERBILT, et leurs mélanges.

- 5 Les polymères anioniques les plus particulièrement préférés sont choisis parmi les polymères anioniques non réticulés comme les copolymères méthylvinyléther / anhydride maléique mono estérifiés commercialisés sous la dénomination GANTREZ ES 425 par la société ISP, les terpolymères acide acrylique / acrylate d'éthyle / N-tertiobutylacrylamide commercialisés sous la dénomination ULTRAHOLD STRONG par la société BASF, les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle commercialisés sous la dénomination EUDRAGIT L par la société ROHM PHARMA, les terpolymères acétate de vinyle / tertio-butyl benzoate de vinyle / acide crotonique et les terpolymères acide crotonique / acétate de vinyle / néododécanoate de vinyle commercialisés sous la dénomination Résine 28-29-30 par la société NATIONAL STARCH, les copolymères d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle commercialisés sous la dénomination LUVIMER MAEX OU MAE par la société BASF, les terpolymères vinylpyrrolidone / acide acrylique / méthacrylate de lauryle commercialisés sous la dénomination ACRYLIDONE LM par la société ISP et les homopolymères d'acide acrylique ou méthacrylique commercialisés par exemple sous la dénomination VERSICOL E 5 OU le polyméthacrylate de sodium vendu sous la dénomination DARVAN 7 par la société VANDERBILT, et leurs mélanges.

- 25 Selon l'invention, on peut également utiliser des polymères anioniques sous forme de latex ou de pseudolatex, c'est à dire sous forme d'une dispersion de particules de polymères insolubles.

- 30 3) Selon l'invention, on peut également utiliser les polymères anioniques de type siliconés greffés comprenant une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère l'autre étant greffée sur la dite chaîne principale. Ces polymères sont par exemple décrits dans les demandes de brevet EP-A-0 412 704, EP-A-0 412 707, EP-A-0 640 105 et WO 95/00578, EP-A-0582 152 et WO 93/23009 et les brevets US 4,693,935, US 4,728,571 et US 4,972,037.

- 35 De tels polymères sont par exemple les copolymères susceptibles d'être obtenus par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :
- a) 50 à 90% en poids d'acrylate de tertibutyle ;
  - b) 1 à 40% en poids d'acide acrylique ;
  - c) 5 à 40% en poids de macromère siliconé de formule (II):

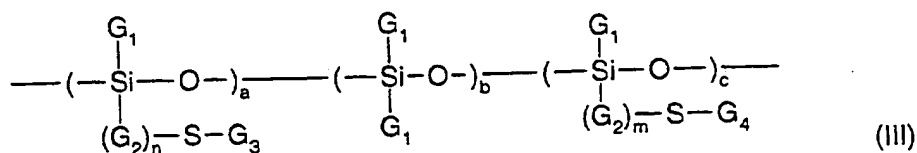


avec  $v$  étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

5

Une famille de polymères siliconés à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non siliconés convenant particulièrement bien à la mise en oeuvre de la présente invention est constituée par les polymères siliconés comportant dans leur structure le motif de formule (III) suivant :

10



15

20

dans lequel les radicaux  $\text{G}_1$ , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{--C}_{10}$  ou encore un radical phényle ; les radicaux  $\text{G}_2$ , identiques ou différents, représentent un groupe alkylène en  $\text{C}_1\text{--C}_{10}$  ;  $\text{G}_3$  représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique ;  $\text{G}_4$  représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique ;  $m$  et  $n$  sont égaux à 0 ou 1 ;  $a$  est un nombre entier allant de 0 et 50 ;  $b$  est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350,  $c$  est un nombre entier allant de 0 et 50 ; sous réserve que l'un des paramètres  $a$  et  $c$  soit différent de 0.

25

De préférence, le motif de formule (III) ci-dessus présente au moins l'une, et encore plus préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes :

30

35

- les radicaux  $\text{G}_1$  désignent un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{--C}_{10}$  de préférence le radical méthyle ;
- $n$  est non nul, et les radicaux  $\text{G}_2$  représentent un radical divalent en  $\text{C}_1\text{--C}_3$ , de préférence un radical propylène ;
- $\text{G}_3$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique, de préférence l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique ;
- $\text{G}_4$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type (méth)acrylate d'alkyle en  $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ , de préférence le (méth)acrylate d'isobutyle ou de méthyle.

De préférence, le motif de formule (III) ci-dessus peut également présenter l'ensemble des caractéristiques suivantes :

- les radicaux  $G_1$  désignent un radical alkyle, de préférence le radical méthyle ;
- 5        -  $n$  est non nul, et les radicaux  $G_2$  représentent un radical divalent en  $C_1-C_3$ , de préférence un radical propylène ;
- $G_3$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique, de préférence l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique ;
- 10       -  $c$  est égal zéro.

Des exemples de polymères siliconés greffés sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type acide poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate d'alkyle tel que le poly(méth)acrylate d'isobutyle.

On utilise particulièrement les polymères siliconés greffés de formule (III) de structure polyméthyl/méthylsiloxane à groupements propyl thio-3 acide polyméthacrylique et groupements propyl thio-3 polyméthacrylate de méthyle et les polymères siliconés greffés de formule (III) de structure polyméthyl/méthylsiloxane à groupements propyl thio-3 acide polyacrylique.

Selon l'invention, le ou les polymères anioniques peuvent être présents en une teneur allant de 0,01 % à 20 % en poids, de préférence de 0,05 % à 15 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 7 % en poids, du poids total de la composition.

Les polymères cationiques utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi notamment ceux décrits dans la demande de brevet EP-A- 0 337 354 et dans les demandes de brevets français FR-A- 2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 et 2 519 863.

De manière encore plus générale, au sens de la présente invention, l'expression "polymère cationique" désigne tout polymère contenant des groupements cationiques ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amine primaires, secondaires, tertiaires et/ou quaternaires pouvant soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et  $5 \cdot 10^6$  environ, et de préférence com-

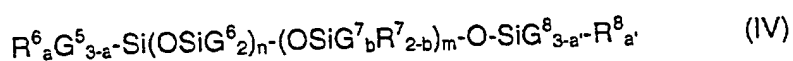
prise entre  $10^3$  et  $3 \cdot 10^6$  environ, et mieux supérieure à 100000 et inférieure ou égale à  $3 \cdot 10^6$ .

5 Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire. Ce sont des produits connus.

Une famille de polymères cationiques est celle des polymères cationiques silico-

10

(a) les polymères siliconés répondant à la formule (IV) suivante :



15 dans laquelle :

$G^5$ ,  $G^6$ ,  $G^7$  et  $G^8$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un groupement phényle, OH, alkyle en  $C_1$ - $C_{18}$ , par exemple méthyle, alcényle en  $C_2$ - $C_{18}$ , ou alcoxy en  $C_1$ - $C_{18}$

20  $a$ ,  $a'$ , identiques ou différents, désignent le nombre 0 ou un nombre entier de 1 à 3, en particulier 0,

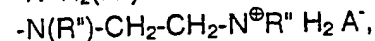
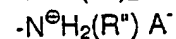
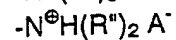
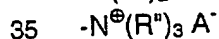
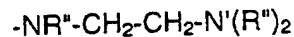
$b$  désigne 0 ou 1, et en particulier 1,

$m$  et  $n$  sont des nombres tels que la somme  $(n + m)$  peut varier notamment de 1 à 2 000 et en particulier de 50 à 150,  $n$  pouvant désigner un nombre de 0 à 1 999 et

25 notamment de 49 à 149 et  $m$  pouvant désigner un nombre de 1 à 2 000, et notamment de 1 à 10 ;

$R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ , identiques ou différents, désignent un radical monovalent de formule - $C_q H_{2q} O_s R^9_t L$  dans laquelle  $q$  est un nombre de 1 à 8,  $s$  et  $t$ , identiques ou différents, sont égaux à 0 ou à 1,  $R^9$  désigne un groupement alkylène éventuellement

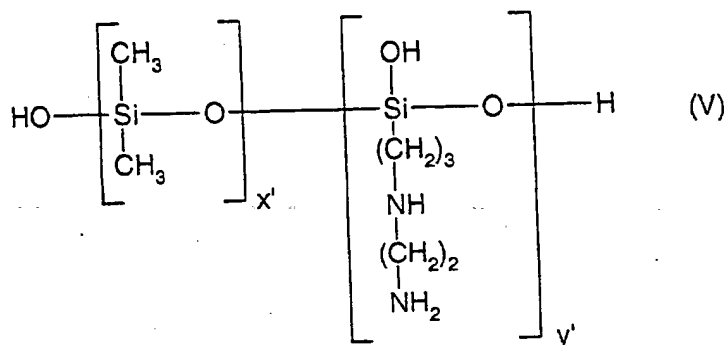
30 hydroxylé et  $L$  est un groupement aminé éventuellement quaternisé choisi parmi les groupements :



40 dans lesquels  $R''$  peut désigner hydrogène, phényle, benzyle, ou un radical hydrocarboné saturé monovalent, par exemple un radical alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone et  $A^-$  représente un ion halogénure tel que par exemple fluorure, chlorure, bromure ou iodure.

Des produits correspondant à cette définition sont par exemple les polysiloxanes dénommés dans le dictionnaire CTFA "amodiméthicone" et répondant à la formule (V) suivante :

5

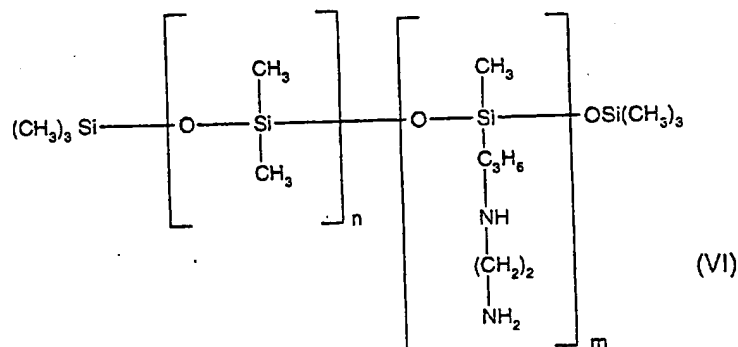


dans laquelle  $x'$  et  $y'$  sont des nombres entiers dépendant du poids moléculaire, généralement tels que ledit poids moléculaire est compris entre 5 000 et 20 000 environ.

10

Un produit correspondant à la formule (IV) est le polymère dénommé dans le dictionnaire CTFA "triméthylsilylamodiméthicone", répondant à la formule (VI) :

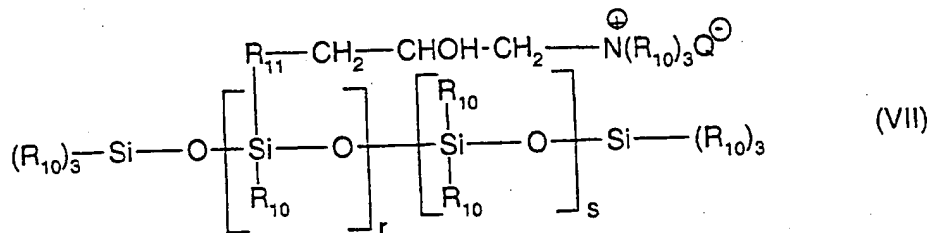
15



dans laquelle  $n$  et  $m$  ont les significations données ci-dessus pour la formule (IV).

- 20 Un produit commercial répondant à cette définition est un mélange (90/10 en poids) d'un polydiméthylsiloxane à groupements aminoéthyl aminoisobutyle et d'un polydiméthylsiloxane commercialisé sous la dénomination Q2-8220 par la société DOW CORNING.
- 25 De tels polymères sont décrits par exemple dans la demande de brevet EP-A-95238.

D'autres polymères répondant à la formule (IV) sont les polymères siliconés répondant à la formule suivante (VII) :



5

dans laquelle :

10  $R_{10}$  représente un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en  $C_1-C_{18}$ , ou alcényle en  $C_2-C_{18}$ , par exemple méthyle ;

$R_{11}$  représente un radical hydrocarboné divalent, notamment un radical alkylène en  $C_1-C_{18}$  ou un radical alkylèneoxy divalent en  $C_1-C_{18}$ , par exemple en  $C_1-C_8$  ;

$Q^-$  est un ion halogénure, notamment chlorure ;

15  $r$  représente une valeur statistique moyenne de 2 à 20 et en particulier de 2 à 8 ;

$s$  représente une valeur statistique moyenne de 20 à 200 et en particulier de 20 à 50.

De tels polymères sont décrits plus particulièrement dans le brevet US 4 185 087.

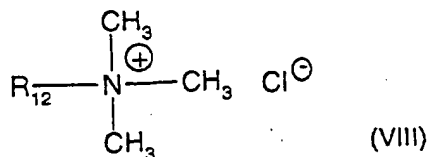
20

(b) les composés de formule :  $NH-[(CH_2)_3-Si[OSi(CH_3)_3]]_3$  correspondant à la dénomination CTFA "aminobispropyldiméthicone".

25 Un polymère entrant dans cette classe est le polymère commercialisé par la Société Union Carbide sous la dénomination "Ucar Silicone ALE 56".

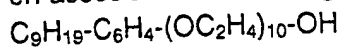
Lorsque ces polymères siliconés sont mis en oeuvre, une forme de réalisation particulièrement intéressante est leur utilisation conjointe avec des agents de surface cationiques et/ou non ioniques. On peut utiliser par exemple le produit commercialisé sous la dénomination "Emulsion Cationique DC 929" par la Société DOW CORNING qui comprend, outre l'amodiméthicone, un agent de surface cationique comprenant un mélange de produits répondant à la formule (VIII) :

30



35

dans lequel  $R_{12}$  désigne des radicaux alcényle et/ou alcoyle ayant de 14 à 22 atomes de carbone, dérivés des acides gras du suif, en association avec un agent de surface non ionique de formule :



5 connu sous la dénomination "Nonoxynol 10".

Un autre produit commercial utilisable selon l'invention est le produit commercialisé sous la dénomination "Dow Corning Q2 7224" par la Société Dow Corning comportant en association le triméthylsilylamodiméthicone de formule (IV), un  
10 agent de surface non ionique de formule :  $C_8H_{17}-C_6H_4-(OCH_2CH_2)_n-OH$  où  $n = 40$  dénommé encore octoxynol-40, un autre agent de surface non ionique de formule :  $C_{12}H_{25}-(OCH_2-CH_2)_n-OH$  où  $n = 6$  encore dénommé isolaureth-6, et du glycol.

15 Les polymères du type polyamine, polyaminoamide, polyammonium quaternaire, utilisables conformément à la présente invention, pouvant être notamment mentionnés, sont ceux décrits dans les brevets français n°2 505 348 ou 2 542 997. Parmi ces polymères, on peut citer :

20 (1) Les copolymères vinylpyrrolidone-acrylate ou -méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, tels que les produits commercialisés sous la dénomination "Gafquat®" par la Société ISP, comme par exemple Gafquat 734, 755 ou HS100 ou bien le produit dénommé "Copolymère 937". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2 077 143 et 2 393 573.

25 (2) Les dérivés d'éthers de cellulose, notamment des hydroxyalkyl(C1-C4) cellulose, comportant des groupements ammonium quaternaires décrits dans le brevet français 1 492 597, et en particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, LR 30M) par la  
30 Société Union Carbide Corporation. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde (notamment épichlorhydrine) substitué par un groupement triméthylammonium.

35 (3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl triméthyl am-  
40 monium, de méthacrylmidopropyl triméthyl ammonium ou de diméthyl-diallylammonium.

Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits commercialisés sous la dénomination "Celquat L 200" et "Celquat H 100" par la Société National Starch.

- 5 (4) Les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et 4 031 307 et plus particulièrement le produit commercialisé sous la dénomination "Jaguar C.13 S" commercialisé par la Société MEYHALL.

- 10 (5) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.162.025 et 2.280.361.

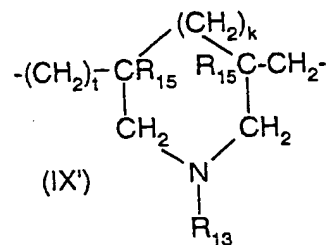
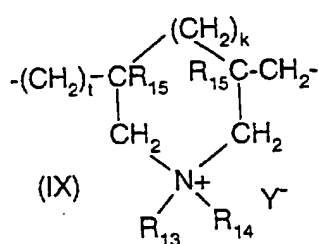
- 15 (6) Les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un  
20 oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épilhalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35  
25 mole par groupement amine du polyaminoamide ; ces polyaminoamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.252.840 et 2.368.508.

- 30 (7) Les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques, suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-diacoylaminohydroxyalcoyldialcoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle,  
35 éthyle, propyle. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet français 1.583.363.

- Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl/diéthylène triamine commercialisés sous la dénomination "Cartaretine F, F4 ou F8" par la société Sandoz.  
40

- (8) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine se-

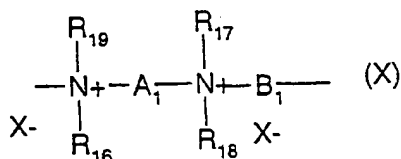
- condaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre le polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5:1 et 1,8:1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets américains 3.227.615 et 2.961.347.
- 10 Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "Hercosett 57" par la société Hercules Inc. ou bien sous la dénomination de "PD 170" ou "Delsette 101" par la société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxypropyl/diéthylène-triamine.
- 15 (9) les cyclopolymères de méthyl diallyl amine ou de diallyl diméthyl ammonium tels que les homopolymères ou les copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (IX) ou (IX') :



- 20 formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R<sub>15</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R<sub>13</sub> et R<sub>14</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a
- 25 de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur ou R<sub>13</sub> et R<sub>14</sub> peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupement hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; Y<sup>-</sup> est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans le
- 30 brevet français 2.080.759 et dans son certificat d'addition 2.190.406.

- On peut citer par exemple l'homopolymère de chlorure de diallyldiméthylammonium commercialisé sous la dénomination "MERQUAT 100" par la société MERCK
- 35 et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination "MERQUAT 550".

(10) le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurants répondant à la formule (X) :



5

formule (X) dans laquelle :

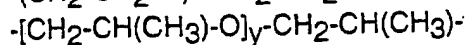
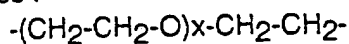
R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> et R<sub>19</sub>, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> et R<sub>19</sub>, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> et R<sub>19</sub>, représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O-R<sub>20</sub>-D ou -CO-NH-R<sub>20</sub>-D où R<sub>20</sub> est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub> représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

X<sup>-</sup> désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique ;  
A<sub>1</sub>, R<sub>16</sub> et R<sub>18</sub> peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si A<sub>1</sub> désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B<sub>1</sub> peut également désigner un groupement (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO-D-OC-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-

dans lequel n désigne un entier allant de 1 à 6, D désigne :

a) un reste de glycol de formule : -O-Z-O-, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :



où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;

40

c) un reste de diamine bis-primaire de formule :  $-\text{NH}-\text{Y}-\text{NH}-$ , où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  ;

5 d) un groupement uréylène de formule :  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ .

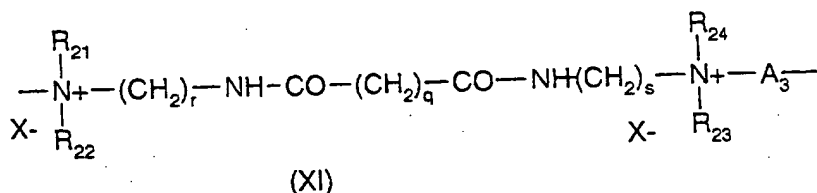
De préférence,  $\text{X}^-$  est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

10 Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 1000 et 100000.

Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 et 2.413.907 et les brevets US 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 15 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

(11) les polymères de polyammonium quaternaires constitués de motifs de formule (XI) :

20



formule dans laquelle :

25  $\text{R}_{21}$ ,  $\text{R}_{22}$ ,  $\text{R}_{23}$  et  $\text{R}_{24}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle,  $\beta$ -hydroxyéthyle,  $\beta$ -hydroxypropyle ou  $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{OH}$ ,

où p est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 6, sous réserve que  $\text{R}_{21}$ ,  $\text{R}_{22}$ ,  $\text{R}_{23}$  et  $\text{R}_{24}$  ne représentent pas simultanément un atome d'hydrogène,

30 r et s, identiques ou différents, sont des nombres entiers compris entre 1 et 6,

q est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 34,

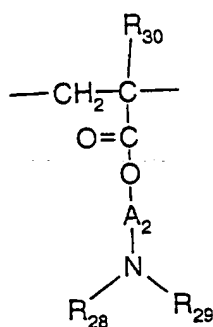
X désigne un atome d'halogène,

35  $\text{A}_3$  désigne un radical d'un dihalogénure ou représente de préférence  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ .

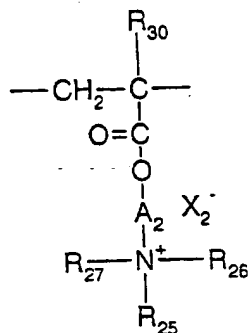
De tels composés sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324.

On peut par exemple citer parmi ceux-ci, les produits "Mirapol® A 15", "Mirapol® AD1", "Mirapol® AZ1" et "Mirapol® 175" commercialisés par la société Miranol.

- 5 (12) les homopolymères ou copolymères dérivés des acides acrylique ou méthacrylique et comportant des motifs de formules (XII), (XIII), (XIV) suivants :

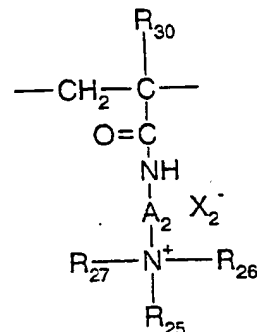


(XII)



(XIII)

et/ou



(XIV)

- 10 dans lesquels les groupements R<sub>30</sub> désignent indépendamment H ou CH<sub>3</sub>,  
les groupements A<sub>2</sub> désignent indépendamment un groupe alcoyle linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalcoyle de 1 à 4 atomes de carbone,

- les groupements R<sub>25</sub>, R<sub>26</sub>, R<sub>27</sub>, identiques ou différents, désignant indépendamment un groupe alcoyle de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle,

- 15 les groupements R<sub>28</sub> et R<sub>29</sub> représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alcoyle de 1 à 6 atomes de carbone,

X<sub>2</sub><sup>-</sup> désigne un anion, par exemple méthosulfate ou halogénure, tel que chlorure ou bromure.

- 20 Le ou les comonomères utilisables dans la préparation des copolymères correspondants appartiennent à la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétone acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués à l'azote par des alcoyle inférieurs, des esters d'alcoyles, des acides acrylique ou méthacrylique, la vinylpyrrolidone ou des esters vinyliques.

25

(13) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations LUVIQUAT® FC 905, FC 550 et FC 370 par la société BASF.

- 30 (14) Les polyamines comme le Polyquart H commercialisé par HENKEL, référencé sous le nom de « POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE » dans le dictionnaire CTFA.

(15) Les polymères réticulés de chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthyl ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de « SALCARE SC 92 » par la Société ALLIED COLLOIDS. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de « SALCARE® SC 95 » par la Société ALLIED COLLOIDS.

D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréthylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en oeuvre les cyclopolymères, en particulier les copolymères du chlorure de diméthyldiallylammonium et d'acrylamide ayant un poids moléculaire supérieur à 500 000, commercialisés sous les dénominations « MERQUAT® 550 » et « MERQUAT® S » par la Société MERCK, les polysaccharides cationiques et plus particulièrement le polymère commercialisé sous la dénomination « JAGUAR® C13S » par la Société MEYHALL, et les polyaminoamides de la famille (6) décrits ci-dessus.

Selon l'invention, on peut également utiliser des polymères cationiques sous forme de latex ou de pseudolatex, c'est à dire sous forme d'une dispersion de particules de polymères insolubles.

Selon l'invention, le ou les polymères cationiques peuvent être présents en une teneur allant de 0,01% à 20 % en poids, de préférence de 0,01 % à 15 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,05 % à 5 % en poids, du poids total de la composition.

Le rapport charge cationique du(es) polymère(s) cationique(s) / charge anionique du(es) polymère(s) anionique(s) exprimée en meq./g est généralement compris entre 0,25 et 5, de préférence entre 0,5 et 2 et encore plus préférentiellement entre 0,75 et 1,25.

La charge cationique est le nombre d'atome d'amine quaternaire, tertiaire, secondaire ou primaire par gramme de polymère.

- 5   Avantageusement, le polymère cationique peut être une hydroxyalkyl(C1-C4)cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires, notamment une hydroxyéthylcellulose réticulée à l'épichlorhydrine quaternisée par la triméthylamine ; le polymère anionique peut être un polyméthacrylate de sodium.

- 10   La phase grasse de la composition peut comprendre des corps gras choisis parmi les huiles, les solvants organiques, les cires, les corps gras pâteux, et leurs mélanges. La phase grasse peut former une phase continue de la composition.

- 15   La phase grasse peut notamment être constituée de toute huile physiologiquement acceptable et en particulier cosmétiquement acceptable, notamment choisie parmi les huiles d'origine minérale, animale, végétale ou synthétique, carbonées, hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées, seules ou en mélange, dans la mesure où elles forment un mélange homogène et stable et où elles sont compatibles avec l'utilisation envisagée.

- 20   La phase grasse totale de la composition peut représenter de 1 % à 99 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 5 à 85 % en poids.

- 25   Avantageusement, la phase grasse de la composition peut comprendre au moins une huile ou solvant organique volatile et/ou au moins une huile non volatile.

- 30   Par "huile ou solvant organique volatile", on entend au sens de l'invention tout milieu non aqueux susceptible de s'évaporer au contact de la peau en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique. Le ou les solvants organiques volatils et les huiles volatiles de l'invention sont des solvants organiques et des huiles cosmétiques volatiles, liquides à température ambiante, ayant une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et pression atmosphérique, allant en particulier de  $10^{-2}$  à 300 mm de Hg (0,13 Pa à 40.000 Pa) et de préférence supérieure à 0,3 mm de Hg (30 Pa). Par "huile non volatile", on entend une  
35   huile restant sur la peau à température ambiante et pression atmosphérique au moins plusieurs heures et ayant notamment une pression de vapeur inférieure à  $10^{-2}$  mm de Hg (1,33 Pa).

- 40   Ces huiles peuvent être des huiles hydrocarbonées, des huiles siliconées, des huiles fluorées, ou leurs mélanges.

- On entend par "huile hydrocarbonée", une huile contenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone et éventuellement des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, de phosphore. Les huiles hydrocarbonées volatiles peuvent être choisies parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone, et notamment les alcanes ramifiés en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> comme les isoalcanes en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, l'isohexadécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars' ou de Permetyls, les esters ramifiés en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> le néopentanoate d'iso-hexyle, et leurs mélanges. D'autres huiles hydrocarbonées volatiles comme les distillats de pétrole, notamment ceux vendus sous la dénomination Shell Solt par la société SHELL, peuvent aussi être utilisées. De préférence, le solvant volatil est choisi parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone et leurs mélanges.
- Comme huiles volatiles, on peut aussi utiliser les silicones volatiles, comme par exemple les huiles de silicones linéaires ou cycliques volatiles, notamment celles ayant une viscosité  $\leq 8$  centistokes ( $8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ), et ayant notamment de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane et leurs mélanges.
- On peut également utiliser des solvants volatils fluorés tels que le nonafluorométhoxybutane ou le perfluorométhylcyclopentane.
- L'huile volatile peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0 % à 98 % en poids (notamment de 0,1 % à 98 %), par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0 % à 65 % en poids (notamment de 1 % à 65 %).
- La composition peut également comprendre au moins une huile non volatile, et notamment choisie parmi les huiles hydrocarbonées et/ou siliconées et/ou fluorées non volatiles.
- Comme huile hydrocarbonée non volatile, on peut notamment citer :
- les huiles hydrocarbonées d'origine végétale telles que les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de C<sub>4</sub> à C<sub>24</sub>, ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, l'huile d'amande douce, de palme, de colza, de

- coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société
- 5 Stéarinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel,
- les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;
  - les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam,
  - 10 le squalane, et leurs mélanges ;
  - les esters de synthèse comme les huiles de formule  $R_1COOR_2$  dans laquelle  $R_1$  représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et  $R_2$  représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que  $R_5 + R_6$  soit  $\geq 10$ , comme
  - 15 par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le benzoate d'alcool en  $C_{12}$  à  $C_{15}$ , le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyl, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, l'isostéarate d'isostéarate, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol ; les
  - 20 esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle ; et les esters du pentaérythritol ;
  - les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyl dodécanol, l'alcool isostéarylique, l'alcool oléique, le 2-hexyldécanol, le 2-butyl-octanol, le 2-
  - 25 undécylpentadécanol ;
  - les acides gras supérieurs tels que l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linoléique ;
  - et leurs mélanges.
- 30 Les huiles de silicone non volatiles utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatiles, les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle ou alcoxy, pendant et/ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant chacun de 2 à 24 atomes de carbone, les
- 35 silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxane, les diphenyl diméthicones, les diphenyl méthyldiphenyl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates ;

40 Les huiles fluorées utilisables dans l'invention sont notamment des huiles fluorosiliconées, des polyéthers fluorés, des silicones fluorées telles que décrit dans le document EP-A-847752.

Les huiles non volatiles peuvent être présentes dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0 à 80 % (notamment de 0,1 à 80 %) en poids, de

préférence de 0 % à 50 % en poids (notamment 0,1 à 50 %), par rapport au poids total de la composition, et mieux de 0 % à 20 % en poids (notamment 0,1 % à 20 %).

- 5 La phase grasse de la composition selon l'invention peut comprendre une cire. Par "cire", on entend au sens de la présente invention, un composé gras lipophile, solide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg, soit 10<sup>5</sup> Pa), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant une température de fusion supérieure à 30°C et mieux supérieure à 55 °C et pouvant aller jusqu'à
- 10 200° C, notamment jusqu'à 120 °C.  
En portant la cire à sa température de fusion, il est possible de la rendre miscible aux huiles et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange.
- 15 Les valeurs de point de fusion correspondent, selon l'invention, au pic de fusion mesurée à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination DSC 30 par la société METLER , avec une montée en température de 5 ou 10 °C par minute.
- 20 Les cires, au sens de l'invention, sont celles généralement utilisées dans les domaines cosmétique et dermatologique . On peut notamment citer la cire d'abeilles, la cire de lanoline, et les cires d'insectes de Chine; la cire de riz, la cire de Carnauba, la cire de Candellila, la cire d'Ouricury, la cire de fibres de liège, la cire de
- 25 canne à sucre, la cire du Japon et la cire de sumac; la cire de montan, les cires microcristallines, les cires de paraffine, les ozokérites, la cire de cérésine, la cire de lignite, les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch, les esters d'acides gras et les glycérides concrets à 40°C et mieux à plus de 55°C.
- 30 On peut aussi citer les cires obtenues par hydrogénation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C8-C32. Parmi celles-ci, on peut notamment citer l'huile de jojoba hydrogénée, l'huile de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée et l'huile de lanoline hydrogénée.
- 35 On peut encore citer les cires de silicone ou les cires fluorées.
- Les cires présentes dans la composition peuvent être dispersées sous forme de particules dans un milieu aqueux. Ces particules peuvent avoir une taille moyenne allant de 50 nm à 10 µm, et de préférence de 50 nm à 3,5 µm.
- 40 En particulier, la cire peut être présente sous forme d'émulsion cires-dans-eau, les cires pouvant être sous forme de particules de taille moyenne allant de 1 µm à 10 µm, et de préférence de 1 µm à 3,5 µm.

Dans un autre mode de réalisation de la composition selon l'invention, la cire peut être présente sous forme de microdispersion de cire, la cire étant sous forme de particules dont la taille moyenne est inférieure à 1  $\mu\text{m}$ , et va notamment de 50 nm à 500 nm. Des microdispersions de cires sont décrites dans les documents EP-A-557196, EP-A-1048282.

La cire peut également présenter une dureté allant de 0,05 MPa à 15 MPa, et de préférence allant de 6 MPa à 15 MPa. La dureté est déterminée par la mesure de la force en compression mesurée à 20 °C à l'aide du texturomètre vendu sous la dénomination TA-XT2i par la société RHEO, équipé d'un cylindre en inox d'un diamètre de 2 mm se déplaçant à la vitesse de mesure de 0,1 mm/s, et pénétrant dans la cire à une profondeur de pénétration de 0,3 mm. Pour effectuer la mesure de dureté, la cire est fondue à une température égale au point de fusion de la cire + 20 °C. La cire fondue est coulée dans un récipient de 30 mm de diamètre et de 20 mm de profondeur. La cire est recristallisée à température ambiante (25 °C) pendant 24 heures, puis la cire est conservée pendant au moins 1 heure à 20 °C avant d'effectuer la mesure de dureté. La valeur de la dureté est la force de compression mesurée divisée par la surface du cylindre du texturomètre en contact avec la cire.

La cire peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 40 % en poids, et mieux de 1 % à 30 % en poids.

La composition selon l'invention peut comprendre au moins un composé gras pâteux à température ambiante. Par "corps gras pâteux" au sens de l'invention, on entend des corps gras ayant un point de fusion allant de 20 à 55 °C, de préférence 25 à 45°C, et/ou une viscosité à 40 °C allant de 0,1 à 40 Pa.s (1 à 400 poises), de préférence 0,5 à 25 Pa.s, mesurée au Contraves TV ou Rhéomat 80, équipé d'un mobile tournant à 60 Hz. L'homme du métier peut choisir le mobile permettant de mesurer la viscosité, parmi les mobiles MS-r3 et MS-r4, sur la base de ses connaissances générales, de manière à pouvoir réaliser la mesure du composé pâteux testé.

De préférence, ces corps gras sont des composés hydrocarbonés, éventuellement de type polymérique ; ils peuvent également être choisis parmi les composés siliconés et/ou fluorés ; ils peuvent aussi se présenter sous forme d'un mélange de composés hydrocarbonés et/ou siliconés et/ou fluorés. Dans le cas d'un mélange de différents corps gras pâteux, on utilise de préférence les composés pâteux hydrocarbonés (contenant principalement des atomes de carbone et d'hydrogène et éventuellement des groupements ester), en proportion majoritaire.

Parmi les composés pâteux susceptibles d'être utilisés dans la composition selon l'invention, on peut citer les lanolines et les dérivés de lanoline comme les lanoli-

5 nes acétylées ou les lanolines oxypropylénées ou le lanolate d'isopropyle, ayant une viscosité de 18 à 21 Pa.s, de préférence 19 à 20,5 Pa.s, et/ou un point de fusion de 30 à 55°C et leurs mélanges. On peut également utiliser des esters d'acides ou d'alcools gras, notamment ceux ayant 20 à 65 atomes de carbone (point de fusion de l'ordre de 20 à 35°C et/ou viscosité à 40 °C allant de 0,1 à 40 Pa.s) comme le citrate de tri-isostéaryle ou de cétyle ; le propionate d'arachidyle ; le polylaurate de vinyle ; les esters du cholestérol comme les triglycérides d'origine végétale tels que les huiles végétales hydrogénées, les polyesters visqueux comme l'acide poly(12-hydroxystéarique) et leurs mélanges. Comme triglycérides d'origine végétale, on peut utiliser les dérivés d'huile de ricin hydrogénée, tels que le "THIXINR" de Rhéox.

15 On peut aussi citer les corps gras pâteux siliconés tels que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) ayant des chaînes pendantes du type alkyle ou alcoxy ayant de 8 à 24 atomes de carbone, et un point de fusion de 20-55°C, comme les stearyl diméthicones notamment ceux vendus par la société Dow Corning sous les noms commerciaux de DC2503 et DC25514, et leurs mélanges.

20 Le corps gras pâteux peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0 à 60% (notamment 0,01 % à 60 %) en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,5 à 45 % en poids, et mieux allant de 2 % à 30 % en poids, dans la composition.

25 La composition selon l'invention peut également comprendre un milieu aqueux, constituant une phase aqueuse, qui peut être la phase continue de la composition.

30 La phase aqueuse peut être constituée essentiellement d'eau ; elle peut également comprendre un mélange d'eau et de solvant miscible à l'eau (miscibilité dans l'eau supérieure à 50 % en poids à 25 °C) comme les monoalcools inférieurs ayant de 1 à 5 atomes de carbone tels que l'éthanol, l'isopropanol, les glycols ayant de 2 à 8 atomes de carbone tels que le propylène glycol, l'éthylène glycol, le 1,3-butylène glycol, le dipropylène glycol, les cétones en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, les aldéhydes en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

35 La phase aqueuse (eau et éventuellement le solvant organique miscible à l'eau) peut être présente, en une teneur allant de 1 % à 99 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 3 % à 90 % en poids, et mieux de 5 % à 80 % en poids.

40 La composition selon l'invention peut contenir des agents tensioactifs émulsionnants présents notamment en une proportion allant de 1 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition, et mieux de 5 % à 15 %. Ces agents tensioactifs peuvent être choisis parmi des agents tensioactifs anioniques ou non ioniques. On peut se reporter au document « Encyclopedia of Chemical Technology,

KIRK-OTHMER », volume 22, p.333-432, 3ème édition, 1979, WILEY, pour la définition des propriétés et des fonctions (émulsionnant) des tensioactifs, en particulier p.347-377 de cette référence, pour les tensioactifs anioniques et non-ioniques.

- 5 Les tensioactifs utilisés préférentiellement dans la composition selon l'invention sont choisis :
- parmi les tensioactifs non-ioniques : les acides gras, les alcools gras, les alcools gras polyéthoxylés ou polyglycérolés tels que des alcools stéarylique ou cétylstéarylique polyéthoxylés, les esters d'acide gras et de saccharose, les esters d'alkyl glucose, en particulier les esters gras de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl glucose polyoxyéthylénés, et leurs mélanges.
  - parmi les tensioactifs anioniques : les acides gras en C<sub>16</sub>-C<sub>30</sub> neutralisés par les amines, l'ammoniaque ou les sels alcalins, et leurs mélanges.
- 15 On utilise de préférence des tensioactifs permettant l'obtention d'émulsion huile-dans-eau ou cire-dans-eau.
- La composition selon l'invention peut également comprendre une matière colorante comme les matières colorantes pulvérulentes, les colorants liposolubles, les colorants hydrosolubles. Cette matière colorante peut être présente en une teneur allant de 0,01 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- 20 Les matières colorantes pulvérulentes peuvent être choisies parmi les pigments et les nacres.
- 25 Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium, de zinc ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut
- 30 citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.
- 35 Les nacres peuvent être choisies parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.
- 40 Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le D&C Red 17, le D&C Green 6, le  $\beta$ -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le D&C Yellow 11, le D&C Violet 2, le D&C orange 5, le jaune quinquoline, le rocou. Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène.

- La composition de l'invention peut comprendre, en outre, tout additif usuellement utilisé en cosmétique tels que les antioxydants, les charges, les conservateurs, les parfums, les neutralisants, les épaississants, les actifs cosmétiques ou dermatologiques comme par exemple des émoullients, des hydratants, des vitamines, des filtres solaires, et leurs mélanges. Ces additifs peuvent être présents dans la composition en une teneur allant de 0 à 20% (notamment de 0,01 à 20 %) du poids total de la composition et mieux de 0,01 à 10% (si présents).
- 10 Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs complémentaires et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.
- 15 La composition selon l'invention peut être fabriquée par les procédés connus, généralement utilisés dans le domaine cosmétique ou dermatologique.

L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

20

### Exemple 1 :

On a préparé un mascara ayant la composition suivante :

- |    |                                                                                                                                |           |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 25 | - Résine de polyamide avec groupes ester terminaux vendu sous la dénomination "UNICLEAR® 100" par la société Arizona Chemical  | 0,5 g     |
|    | - Cire de carnauba                                                                                                             | 2,9 g     |
|    | - Cire d'abeille                                                                                                               | 3,6 g     |
| 30 | - Cire de paraffine                                                                                                            | 11,4 g    |
|    | - Amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3                                                                                             | 0,5 g     |
|    | - Triéthanolamine                                                                                                              | 2,4 g     |
|    | - Acide stéarique                                                                                                              | 5,8 g     |
|    | - Polymères non-ioniques hydrosolubles                                                                                         | 4,3 g     |
| 35 | - Polyméthacrylate de sodium (Darvan 7 de la société VANDERBILT)                                                               | 0,25 g MA |
|    | - Hydroxyéthylcellulose réticulée par l'épichlorhydrine quaternisée par la triméthylamine (JR 400 de la société UNION CARBIDE) | 0,1 g     |
| 40 | - Pigments                                                                                                                     | 5,4 g     |
|    | - Conservateurs                                                                                                                | qs        |
|    | - Eau                                                                                                                          | qsp 100 g |

Ce mascara s'applique facilement, adhère bien sur les cils pendant et après l'application ; ces derniers sont maquillés rapidement. Il confère une charge instantanée des cils.

5

### Exemple 2 :

On a préparé un mascara ayant la composition suivante :

- |    |                                                                                                                                |           |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 10 | - Résine de polyamide avec groupes ester terminaux vendu sous la dénomination "UNICLEAR® 100" par la société Arizona Chemical  | 0,5 g     |
|    | - Cire de carnauba                                                                                                             | 4,7 g     |
|    | - Cire d'abeille                                                                                                               | 4,9 g     |
| 15 | - Cire de paraffine                                                                                                            | 2,3 g     |
|    | - Hydroxyéthylcellulose réticulée par l'épichlorhydrine quaternisée par la triméthylamine (JR 400 de la société UNION CARBIDE) | 0,1 g     |
| 20 | - Polyméthacrylate de sodium (Darvan 7 de la société VANDERBILT)                                                               | 0,25 g MA |
|    | - desoxyribonucléate de sodium                                                                                                 | 0,2 g     |
|    | - eau                                                                                                                          | 8,4 g     |
|    | - alcool éthylique                                                                                                             | 2 g       |
|    | - Bentonite                                                                                                                    | 5,3 g     |
| 25 | - carbonate de propylène                                                                                                       | 1,7 g     |
|    | - Copolymère vinylpyrrolidone/1-eicosène                                                                                       | 2 g       |
|    | - Copolymère acétate de vinyle/stéarate d'allyle (65/35) (Mexomère PQ de CHIMEX)                                               | 2,2 g     |
|    | - Polylaurate de vinyle (Mexomère PP de CHIMEX)                                                                                | 0,7 g     |
| 30 | - amidon de riz                                                                                                                | 1,5 g     |
|    | - Pigments                                                                                                                     | 4,2 g     |
|    | - Conservateurs                                                                                                                | qs        |
|    | - isododécane                                                                                                                  | qsp 100 g |
- 35 Ce mascara waterproof adhère bien sur les cils pendant et après l'application. Il confère aux cils une charge instantanée et permet de les maquiller rapidement.

## REVENDEICATIONS

1. Composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable contenant une phase grasse, :
- 5 - (i) un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et éventuellement b) des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés,
- 10 - (ii) un polymère filmogène anionique,  
- (iii) un polymère filmogène cationique,  
lesdits polymères filmogènes anionique et cationique étant différents dudit premier polymère.
- 15 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la masse molaire moyenne du premier polymère est inférieure à 50 000.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que les motifs à hétéroatome du premier polymère sont des groupes amides.
- 20 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les chaînes grasses du polymère auxiliaire représentent de 40 à 98 % du nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses.
- 25 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les chaînes grasses du premier polymère représentent de 50 à 95 % du nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses.
- 30 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les chaînes grasses pendantes du premier polymère sont liées directement à l'un au moins desdits hétéroatomes.
7. Composition contenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, :
- 35 - (i) un premier polymère de polyamide de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs répétitifs amide, et b) éventuellement au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs amide,
- 40 - (ii) un polymère filmogène anionique,  
- (iii) un polymère filmogène cationique,  
lesdits polymères filmogènes anionique et cationique étant différents dudit premier polymère.

8. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les chaînes grasses du premier polymère représentent de 40 à 98 % du nombre total des motifs amide et des chaînes grasses.

5 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisée par le fait que les chaînes grasses du premier polymère représentent de 50 à 95 % du nombre total des motifs amide et des chaînes grasses.

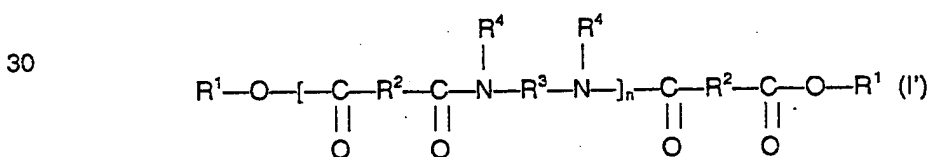
10 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisée par le fait que les chaînes grasses pendantes du premier polymère sont liées directement à l'un au moins des atomes d'azote des motifs amide.

15 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la masse moléculaire moyenne en poids du premier polymère va de 2 000 à 20 000 et mieux de 2 000 à 10 000.

20 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les chaînes grasses terminales du premier polymère sont liées au squelette par des groupes ester.

25 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les chaînes grasses du polymère auxiliaire ont de 12 à 68 atomes de carbone.

30 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le premier polymère est choisi parmi les polymères de formule (I') suivante et leurs mélanges :



35 dans laquelle n désigne un nombre de motifs amide tel que le nombre de groupes ester représente de 10 % à 50 % du nombre total des groupes ester et amide ; R<sup>1</sup> est à chaque occurrence indépendamment un groupe alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone ; R<sup>2</sup> représente à chaque occurrence indépendamment un groupe hydrocarboné en C<sub>4</sub> à C<sub>42</sub> à condition que au moins 50 % des groupes R<sup>2</sup> représentent un groupe hydrocarboné en C<sub>30</sub> à C<sub>42</sub> ; R<sup>3</sup> représente à chaque occurrence indépendamment un groupe organique pourvu d'au moins 2 atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et optionnellement d'un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote ; et R<sup>4</sup> représente à chaque occurrence indépen-

damment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub> ou une liaison directe à R<sup>3</sup> ou un autre R<sup>4</sup> de sorte que l'atome d'azote auquel sont liés à la fois R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> fasse partie d'une structure hétérocyclique définie par R<sup>4</sup>-N-R<sup>3</sup>, avec au moins 50 % des R<sup>4</sup> représentant un atome d'hydrogène.

5

15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que R<sup>1</sup> est un groupe alkyle en C<sub>12</sub> à C<sub>22</sub>.

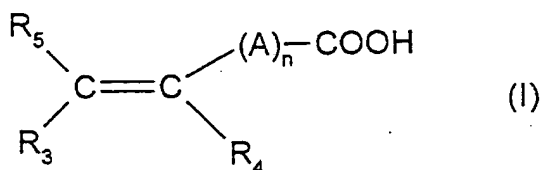
10 16. Composition selon la revendication 14 ou 15, caractérisée par le fait que R<sup>2</sup> sont des groupes ayant de 30 à 42 atomes de carbone.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le premier polymère est présent en une teneur allant de 0,01 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,05 % à 5 % en poids, et mieux allant de 0,1 % à 3 % en poids.

15

18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère filmogène anionique est choisi parmi :

20 - les polymères comportant des motifs carboxyliques dérivant de monomères mono ou diacides carboxyliques insaturés de formule (I) :



25 dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène ou soufre, R<sub>5</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou benzyle, R<sub>3</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle, R<sub>4</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement -CH<sub>2</sub>-COOH, phényle ou benzyle,

30 - les polymères comprenant des motifs dérivant d'acide sulfonique tels que des motifs vinylsulfonique, styrènesulfonique, acrylamido alkylsulfonique, et les polyesters sulfoniques,

- et leurs mélanges.

35

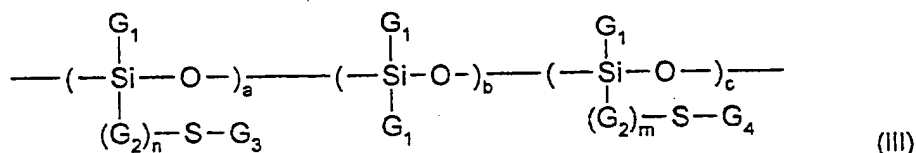
19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère filmogène anionique est choisi parmi :

- A) les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels, les sels de sodium des copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide, les sels de sodium d'acides polyhydroxycarboxyliques ;
- 5 B) les copolymères des acides acrylique ou méthacrylique avec un monomère monoéthylénique tel que l'éthylène, le styrène, les esters vinyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, éventuellement greffés sur un polyalkylène glycol tel que le polyéthylène glycol; les copolymères de ce type comportant dans leur chaîne un motif acrylamide éventuellement N-alkylé et/ou hydroxyalkylé, les
- 10 copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et les terpolymères de vinylpyrrolidone, d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> ;
- C) les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que ceux comportant dans leur
- 15 chaîne des motif acétate ou propionate de vinyle et éventuellement d'autres monomères tels que esters allylique ou méthallylique, éther vinylique ou ester vinylique d'un acide carboxylique saturé linéaire ou ramifié à longue chaîne hydrocarbonée tels que ceux comportant au moins 5 atomes de carbone, ces polymères pouvant éventuellement être greffés ;
- 20 D) les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters ; les copolymères d'anhydrides maléique, citraconique, itaconique et d'un ester allylique ou méthallylique comportant éventuellement un groupement acrylamide, méthacrylamide, une
- 25  $\alpha$ -oléfine, des esters acryliques ou méthacryliques, des acides acrylique ou méthacrylique ou la vinylpyrrolidone dans leur chaîne, les fonctions anhydrides sont monoestérifiées ou monoamidifiées ;
- 30 E) les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates,
- F) l'acide désoxyribonucléique ;
- G) les copolymères d'au moins un diacide carboxylique, d'au moins un diol et d'au
- 35 moins un monomère aromatique bifonctionnel portant un groupement -SO<sub>3</sub>M avec M représentant un atome d'hydrogène, un ion ammonium NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ou un ion métallique ;
- et leurs mélanges.
- 40 20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère filmogène anionique est choisi parmi :
- les homopolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ;

- les copolymères d'acide acrylique tels que le terpolymère acide acrylique/acrylate d'éthyle/N-tertiobutylacrylamide ;
- les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que les terpolymères acétate de vinyle / tertio-butyl benzoate de vinyle / acide crotonique et les terpolymères acide crotonique/acétate de vinyle/néododécanoate de vinyle ;
- les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters tels que les copolymères méthylvinyléther/anhydride maléique mono estérifié.
- les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle ;
- les copolymères d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle ;
- les terpolymères de vinylpyrrolidone/acide acrylique/méthacrylate de lauryle ;
- les copolymères acétate de vinyle/acide crotonique ;
- les terpolymères acétate de vinyle/acide crotonique/polyéthylèneglycol ;
- les sulfopolyesters obtenus par condensation de di-éthylèneglycol, de cyclohexane di-méthanol, d'acide isophtalique, d'acide sulfoisophtalique, et leurs mélanges.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère filmogène anionique est choisi parmi les polymères anioniques de type siliconés greffés comprenant une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère l'autre étant greffée sur la dite chaîne principale.

22. Composition selon la revendication 21, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé est choisi parmi les polymères siliconés comportant dans leur structure le motif de formule (III) suivant :



dans lequel les radicaux  $\text{G}_1$ , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{--C}_{10}$  ou encore un radical phényle ; les radicaux  $\text{G}_2$ , identiques ou différents, représentent un groupe alkylène en  $\text{C}_1\text{--C}_{10}$  ;  $\text{G}_3$  représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique ;  $\text{G}_4$  représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique ; m et n sont égaux à 0 ou 1 ; a est un nombre entier allant de 0 et 50 ; b est un nombre entier pouvant être compris entre

10 et 350, c est un nombre entier allant de 0 et 50 ; sous réserve que l'un des paramètres a et c soit différent de 0.

23. Composition selon la revendication 22, caractérisée par le fait que le motif de  
5 formule (III) présente au moins l'une des caractéristiques suivantes :

- les radicaux  $G_1$  désignent un radical alkyle en  $C_1-C_{10}$  ;
- n est non nul, et les radicaux  $G_2$  représentent un radical divalent en  $C_1-C_3$  ;
- $G_3$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique ;
- 10 -  $G_4$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type (méth)acrylate d'alkyle en  $C_1-C_{10}$  ;

24. Composition selon la revendication 22 ou 23, caractérisée par le fait que le motif de formule (III) présente simultanément les caractéristiques suivantes :

- 15 - les radicaux  $G_1$  désignent un radical méthyle ;
- n est non nul, et les radicaux  $G_2$  représentent un radical propylène ;
- $G_3$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique ;
- $G_4$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation
- 20 d'au moins le (méth)acrylate d'isobutyle ou de méthyle.

25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère filmogène cationique est choisi parmi les dérivés d'éther de cellulose quaternaires, les copolymères de cellulose avec un mono-  
25 mère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, les cyclopolymères, les polysaccharides cationiques, les polymères cationiques siliconés, les copolymères vinylpyrrolidone-acrylate ou -méthacrylate de dialkylamino-alkyle quaternisés ou non, les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole, les polyaminoamines et leurs mélanges.

30 26. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère filmogène anionique est un polyméthacrylate de sodium.

35 27. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère filmogène cationique est une hydroxyalkyl( $C_1-C_4$ )cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires.

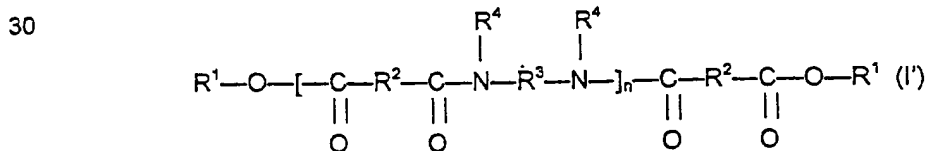
40 28. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère filmogène cationique est présent en une teneur allant de 0,01% à 20 % en poids, de préférence de 0,01 % à 15 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,05 % à 5 % en poids, du poids total de la composition.

29. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère filmogène anionique est présent en une teneur allant de 0,01 à 20% en poids du poids total de la composition, de préférence de 0,05 à 15% en poids et encore plus préférentiellement 0,1 % à 7 % en poids.
30. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend, en outre, une cire.
31. Composition selon la revendication 30, caractérisée par le fait que la cire est choisie dans le groupe formé par la cire d'abeilles, la cire de lanoline, les cires d'insectes de Chine, la cire de riz, la cire de Carnauba, la cire de Candellila, la cire d'Ouricury, la cire de fibres de liège, la cire de canne à sucre, la cire du Japon et la cire de sumac, la cire de montan, les cires microcristallines, les cires de paraffine, les ozokérites, la cire de cérésine, la cire de lignite, les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch, les esters d'acides gras et les glycérides concrets à 40°C, les cires obtenues par hydrogénation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C8-C32, les cires de silicone, les cires fluorées, et leurs mélanges.
32. Composition selon la revendication 30 ou 31, caractérisée par le fait que la cire est présente en une teneur allant de 0,1 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 40 % en poids, et mieux de 1 % à 30 % en poids.
33. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la phase grasse comprend au moins une huile choisie dans le groupe formé par les huiles d'origine minérale, animale, végétale ou synthétique, hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées, seules ou en mélange.
34. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la phase grasse comprend au moins une huile volatile.
35. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la phase grasse comprend une huile volatile choisie parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone.
36. Composition selon la revendication 34 ou 35, caractérisée par le fait que l'huile volatile est présente en une teneur allant de 0,1 % à 98 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 1 % à 65 % en poids.

37. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la composition comprend une phase aqueuse contenant de l'eau ou un mélange d'eau et de solvant organique miscible à l'eau.
- 5 38. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la composition contient au moins une matière colorante.
39. Composition selon la revendication 38, caractérisée par le fait que la matière colorante est choisie parmi les pigments, les nacrés, les colorants hydrosolubles, les colorants liposolubles, et leurs mélanges.
- 10 40. Composition selon la revendication 38 ou 39, caractérisée par le fait que la matière colorante est présente à raison de 0,01 à 30 % du poids total de la composition.
- 15 41. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la composition contient au moins un additif choisi parmi les tensioactifs, les épaississants, les antioxydants, les charges, les conservateurs, les parfums, les neutralisants, les actifs cosmétiques ou dermatologiques, et leurs mélanges.
- 20 42. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la composition se présente sous forme de mascara, de produit pour les sourcils, de produit pour les cheveux.
- 25 43. Mascara comprenant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 41.
- 30 44. Procédé de maquillage ou de soin non thérapeutique des matières kératiniques, notamment des fibres kératiniques, comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.
- 35 45. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 42 pour l'obtention d'un dépôt adhérent sur les matières kératiniques et/ou pour obtenir un maquillage rapide des matières kératiniques.
46. Utilisation d'un mascara selon la revendication 43 pour épaissir les cils.
- 40 47. Utilisation de l'association

- 5      - (i) d'un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et éventuellement b) des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés,
- 10      - (ii) un polymère filmogène anionique,  
- (iii) un polymère filmogène cationique,  
lesdits polymères filmogènes anionique et cationique étant différents dudit premier polymère, dans une composition de maquillage comprenant un milieu physiologiquement acceptable contenant une phase grasse,
- 15      pour l'obtention d'un dépôt adhérent sur les matières kératiniques et/ou d'un maquillage rapide des matières kératiniques et/ou pour épaissir les cils.
48. Utilisation selon la revendication 47, caractérisée par le fait que la masse molaire moyenne du premier polymère est inférieure à 50 000.
49. Utilisation selon la revendication 47 ou 48, caractérisée par le fait que les motifs à hétéroatome du premier polymère sont des groupes amides.
- 20      50. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 47 à 49, caractérisée par le fait que les chaînes grasses du polymère auxiliaire représentent de 40 à 98 % du nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses.
- 25      51. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 47 à 50, caractérisée par le fait que les chaînes grasses du premier polymère représentent de 50 à 95 % du nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses.
- 30      52. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 47 à 51, caractérisée par le fait que les chaînes grasses pendantes du premier polymère sont liées directement à l'un au moins desdits hétéroatomes.
53. Utilisation de l'association :
- 35      - (i) d'un premier polymère de polyamide de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs répétitifs amide, et b) éventuellement au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs amide,
- 40      - (ii) d'un polymère filmogène anionique,  
- (iii) un polymère filmogène cationique,  
lesdits polymères filmogènes anionique et cationique étant différents dudit premier polymère,  
pour l'obtention d'un dépôt adhérent sur les matières kératiniques et/ou d'un maquillage rapide des matières kératiniques et/ou pour épaissir les cils.

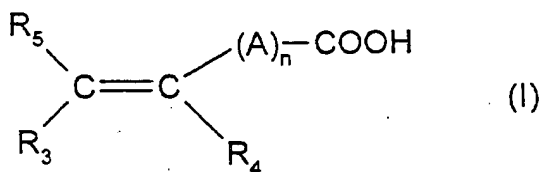
54. Utilisation selon la revendication 53, caractérisée par le fait que les chaînes grasses du premier polymère représentent de 40 à 98 % du nombre total des motifs amide et des chaînes grasses.
- 5 55. Utilisation selon l'une des revendications 53 ou 54, caractérisée par le fait que les chaînes grasses du premier polymère représentent de 50 à 95 % du nombre total des motifs amide et des chaînes grasses.
- 10 56. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 53 à 55, caractérisée par le fait que les chaînes grasses pendantes du premier polymère sont liées directement à l'un au moins des atomes d'azote des motifs amide.
57. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 47 à 56, caractérisée par le fait que la masse moléculaire moyenne en poids du premier polymère va de 2 000 à 20 000 et mieux de 2 000 à 10 000.
- 15 58. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 47 à 57, caractérisée par le fait que les chaînes grasses terminales du premier polymère sont liées au squelette par des groupes ester.
- 20 59. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 47 à 58, caractérisée par le fait que les chaînes grasses du polymère auxiliaire ont de 12 à 68 atomes de carbone.
- 25 60. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 47 à 59, caractérisée par le fait que le premier polymère est choisi parmi les polymères de formule (I') suivante et leurs mélanges :



- dans laquelle n désigne un nombre de motifs amide tel que le nombre de groupes ester représente de 10 % à 50 % du nombre total des groupes ester et amide ; R<sup>1</sup> est à chaque occurrence indépendamment un groupe alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone ; R<sup>2</sup> représente à chaque occurrence indépendamment un groupe hydrocarboné en C<sub>4</sub> à C<sub>42</sub> à condition que au moins 50 % des groupes R<sup>2</sup> représentent un groupe hydrocarboné en C<sub>30</sub> à C<sub>42</sub> ; R<sup>3</sup> représente à chaque occurrence indépendamment un groupe organique pourvu d'au moins 2 atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et optionnellement d'un ou plusieurs
- 40

- atomes d'oxygène ou d'azote ; et  $R^4$  représente à chaque occurrence indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{10}$  ou une liaison directe à  $R^3$  ou un autre  $R^4$  de sorte que l'atome d'azote auquel sont liés à la fois  $R^3$  et  $R^4$  fasse partie d'une structure hétérocyclique définie par  $R^4-N-R^3$ , avec au moins 50 % des  $R^4$  représentant un atome d'hydrogène.

61. Utilisation selon la revendication 60, caractérisée par le fait que  $R^1$  est un groupe alkyle en  $C_{12}$  à  $C_{22}$ .
62. Utilisation selon la revendication 60 ou 61, caractérisée par le fait que  $R^2$  sont des groupes ayant de 30 à 42 atomes de carbone.
63. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 47 à 62, caractérisée par le fait que le premier polymère est présent dans la composition en une teneur allant de 0,01 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,05 % à 5 % en poids, et mieux allant de 0,1 % à 3 % en poids.
64. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 47 à 63, caractérisée par le fait que le polymère filmogène anionique est choisi parmi :
- les polymères comportant des motifs carboxyliques dérivant de monomères mono ou diacides carboxyliques insaturés de formule (I) :



- dans laquelle  $n$  est un nombre entier de 0 à 10,  $A$  désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque  $n$  est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène ou soufre,  $R_5$  désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou benzyle,  $R_3$  désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle,  $R_4$  désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement  $-CH_2-COOH$ , phényle ou benzyle,
- les polymères comprenant des motifs dérivant d'acide sulfonique tels que des motifs vinylsulfonique, styrènesulfonique, acrylamido alkylsulfonique, et les polyesters sulfoniques,
  - et leurs mélanges.

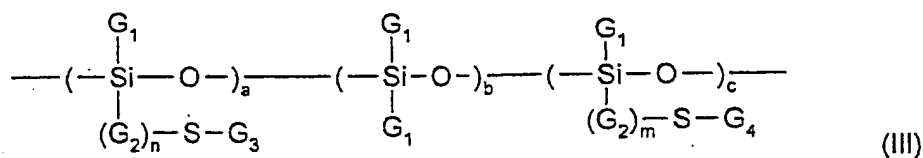
65. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 47 à 64, caractérisée en ce que le polymère filmogène anionique est choisi parmi :

- A) les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels, les sels de sodium des copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide, les sels de sodium d'acides polyhydroxycarboxyliques ;
- 5 B) les copolymères des acides acrylique ou méthacrylique avec un monomère monoéthylénique tel que l'éthylène, le styrène, les esters vinyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, éventuellement greffés sur un polyalkylène glycol tel que le polyéthylène glycol; les copolymères de ce type comportant dans
- 10 leur chaîne un motif acrylamide éventuellement N-alkylé et/ou hydroxyalkylé, les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et les terpolymères de vinylpyrrolidone, d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> ;
- 15 C) les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que ceux comportant dans leur chaîne des motif acétate ou propionate de vinyle et éventuellement d'autres monomères tels que esters allylique ou méthallylique, éther vinylique ou ester vinylique d'un acide carboxylique saturé linéaire ou ramifié à longue chaîne hydrocarbonée tels que ceux comportant au moins 5 atomes de carbone, ces polymères
- 20 pouvant éventuellement être greffés ;
- D) les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters ; les copolymères
- 25 d'anhydrides maléique, citraconique, itaconique et d'un ester allylique ou méthallylique comportant éventuellement un groupement acrylamide, méthacrylamide, une  $\alpha$ -oléfine, des esters acryliques ou méthacryliques, des acides acrylique ou méthacrylique ou la vinylpyrrolidone dans leur chaîne, les fonctions anhydrides sont monoestérifiées ou monoamidifiées ;
- 30 E) les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates,
- F) l'acide désoxyribonucléique ;
- 35 G) les copolymères d'au moins un diacide carboxylique, d'au moins un diol et d'au moins un monomère aromatique bifonctionnel portant un groupement -SO<sub>3</sub>M avec M représentant un atome d'hydrogène, un ion ammonium NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ou un ion métallique ;
- et leurs mélanges.
- 40 66. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 47 à 65, caractérisée en ce que le polymère filmogène anionique est choisi parmi :
- les homopolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ;

- les copolymères d'acide acrylique tels que le terpolymère acide acrylique/acrylate d'éthyle/N-tertiobutylacrylamide ;
- les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que les terpolymères acétate de vinyle / tertio-butyl benzoate de vinyle / acide crotonique et les terpolymères acide crotonique/acétate de vinyle/néododécanoate de vinyle ;
- les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters tels que les copolymères méthylvinyléther/anhydride maléique mono estérifié.
- les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle ;

67. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 47 à 66, caractérisée par le fait que le polymère filmogène anionique est choisi parmi les polymères anioniques de type siliconés greffés comprenant une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère l'autre étant greffée sur la dite chaîne principale.

68. Utilisation selon la revendication 67, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé est choisi parmi les polymères siliconés comportant dans leur structure le motif de formule (III) suivant :



dans lequel les radicaux  $G_1$ , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1$ - $C_{10}$  ou encore un radical phényle ; les radicaux  $G_2$ , identiques ou différents, représentent un groupe alkylène en  $C_1$ - $C_{10}$  ;  $G_3$  représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique ;  $G_4$  représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique ;  $m$  et  $n$  sont égaux à 0 ou 1 ;  $a$  est un nombre entier allant de 0 et 50 ;  $b$  est un nombre entier pouvant être compris entre

10 et 350, c est un nombre entier allant de 0 et 50 ; sous réserve que l'un des paramètres a et c soit différent de 0.

69. Utilisation selon la revendication 68, caractérisée par le fait que le motif de formule (III) présente au moins l'une des caractéristiques suivantes :

- les radicaux  $G_1$  désignent un radical alkyle en  $C_1$ - $C_{10}$  ;
- n est non nul, et les radicaux  $G_2$  représentent un radical divalent en  $C_1$ - $C_3$  ;
- $G_3$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique ;
- $G_4$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type (méth)acrylate d'alkyle en  $C_1$ - $C_{10}$  ;

70. Utilisation selon la revendication 68 ou 69, caractérisée par le fait que le motif de formule (III) présente simultanément les caractéristiques suivantes :

- les radicaux  $G_1$  désignent un radical méthyle ;
- n est non nul, et les radicaux  $G_2$  représentent un radical propylène ;
- $G_3$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique ;
- $G_4$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins le (méth)acrylate d'isobutyle ou de méthyle.

71. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 47 à 70, caractérisée par le fait que le polymère filmogène cationique est choisi parmi les dérivés d'éther de cellulose quaternaires, les copolymères de cellulose avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, les cyclopolymères, les polysaccharides cationiques, les polymères cationiques siliconés, les copolymères vinylpyrrolidone-acrylate ou -méthacrylate de dialkylamino-alkyle quaternisés ou non, les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole, les polyaminoamines et leurs mélanges.

72. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 47 à 71, caractérisée par le fait que le polymère filmogène anionique est un polyméthacrylate de sodium.

73. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 47 à 72, caractérisée par le fait que le polymère filmogène cationique est une hydroxyalkyl( $C_1$ - $C_4$ )cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires.

74. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 47 à 73, caractérisée par le fait que le polymère filmogène cationique est présent dans la composition en une teneur allant de 0,01% à 20 % en poids, de préférence de 0,01 % à 15 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,05 % à 5 % en poids, du poids total de la composition.

75. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 47 à 74, caractérisée par le fait que le polymère filmogène anionique est présent dans la composition en une teneur allant de 0,01 à 20% en poids du poids total de la composition, de préférence de 0,05 à 15% en poids et encore plus préférentiellement 0,1 % à 7 % en poids.
76. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 47 à 75, caractérisée par le fait que la composition comprend une cire.
77. Utilisation selon la revendication 76, caractérisée par le fait que la cire est choisie dans le groupe formé par la cire d'abeilles, la cire de lanoline, les cires d'insectes de Chine, la cire de riz, la cire de Carnauba, la cire de Candellila, la cire d'Ouricury, la cire de fibres de liège, la cire de canne à sucre, la cire du Japon et la cire de sumac, la cire de montan, les cires microcristallines, les cires de paraffine, les ozokérites, la cire de cérésine, la cire de lignite, les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch, les esters d'acides gras et les glycérides concrets à 40°C, les cires obtenues par hydrogénation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C8-C32, les cires de silicone, les cires fluorées, et leurs mélanges.
78. Utilisation selon la revendication 76 ou 77, caractérisée par le fait que la cire est présente en une teneur allant de 0,1 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 40 % en poids, et mieux de 1 % à 30 % en poids.
79. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 47 à 78, caractérisée par le fait que la phase grasse comprend au moins une huile choisie dans le groupe formé par les huiles d'origine minérale, animale, végétale ou synthétique, hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées, seules ou en mélange.
80. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 47 à 79, caractérisée par le fait que la phase grasse comprend au moins une huile volatile.
81. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 45 à 80, caractérisée par le fait que la phase grasse comprend une huile volatile choisie parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone.
82. Utilisation selon la revendication 80 ou 81, caractérisée par le fait que l'huile volatile est présente en une teneur allant de 0,1 % à 98 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 1 % à 65 % en poids.

83. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 47 à 82, caractérisée par le fait que la composition comprend une phase aqueuse contenant de l'eau ou un mélange d'eau et de solvant organique miscible à l'eau.
- 5 84. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 47 à 83, caractérisée par le fait que la composition contient au moins un additif choisi parmi les matières colorantes, les tensioactifs, les épaississants, les antioxydants, les charges, les conservateurs, les parfums, les neutralisants, les actifs cosmétiques ou dermatologiques, et leurs mélanges.
- 10 85. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 47 à 84, caractérisée par le fait que la composition se présente sous forme de mascara, de produit pour les sourcils, de produit pour les cheveux.
- 15 86. Procédé cosmétique pour maquiller rapidement les matières kératiniques, consistant à introduire dans une composition cosmétique de maquillage comprenant une phase grasse :
- (i) un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition
  - 20 hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et éventuellement b) des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés,
  - (ii) un polymère filmogène anionique,
  - (iii) un polymère filmogène cationique,
  - 25 lesdits polymères filmogènes anionique et cationique étant différents dudit premier polymère.
87. Procédé cosmétique pour augmenter l'adhérence et/ou la charge rapide d'une composition cosmétique de maquillage, consistant à introduire dans ladite composition contenant une phase grasse :
- 30 - (i) un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et éventuellement b) des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées,
- 35 ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés,
- (ii) un polymère filmogène anionique,
  - (iii) un polymère filmogène cationique,
- lesdits polymères filmogènes anionique et cationique étant différents dudit premier polymère.

88. Procédé selon la revendication 86 ou 87, caractérisé par le fait que la masse molaire moyenne du premier polymère est inférieure à 50 000.
89. Procédé selon l'une quelconque des revendications 86 à 88, caractérisé par le fait que les motifs à hétéroatome du premier polymère sont des groupes amides.
90. Procédé selon l'une quelconque des revendications 86 à 89, caractérisé par le fait que les chaînes grasses représentent de 40 à 98 %, et mieux de 50 à 95 %, du nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses.
91. Procédé selon l'une quelconque des revendications 86 à 90, caractérisé par le fait que les chaînes grasses représentent de 50 à 95 % du nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses.
92. Procédé selon l'une quelconque des revendications 86 à 91, caractérisé par le fait que les chaînes grasses pendantes sont liées directement à l'un au moins desdits hétéroatomes.
93. Procédé cosmétique pour maquiller rapidement les matières kératiniques, consistant à introduire dans une composition cosmétique de maquillage comprenant une phase grasse :
- (i) un premier polymère de polyamide de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs répétitifs amide, et b) éventuellement au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs amide,
  - (ii) un polymère filmogène anionique,
  - (iii) un polymère filmogène cationique,
- lesdits polymères filmogènes anionique et cationique étant différents dudit premier polymère.
94. Procédé cosmétique pour augmenter l'adhérence et/ou la charge rapide d'une composition cosmétique de maquillage, consistant à introduire dans ladite composition contenant une phase grasse :
- (i) un premier polymère de polyamide de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs répétitifs amide, et b) éventuellement au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs amide,
  - (ii) un polymère filmogène anionique,
  - (iii) un polymère filmogène cationique,
- lesdits polymères filmogènes anionique et cationique étant différents dudit premier polymère.

95. Procédé selon la revendication 93 ou 94, caractérisé par le fait que les chaînes grasses du premier polymère représentent de 40 à 98 % du nombre total des motifs amide et des chaînes grasses.

5

96. Procédé selon l'une quelconque des revendications 93 à 95, caractérisé par le fait que les chaînes grasses du premier polymère représentent de 50 à 95 % du nombre total des motifs amide et des chaînes grasses.

10

97. Procédé selon l'une quelconque des revendications 93 à 96, caractérisé par le fait que les chaînes grasses pendantes sont liées directement à l'un au moins des atomes d'azote des motifs amide.

15

98. Procédé selon l'une quelconque des revendications 86 à 97, caractérisé par le fait que la masse moléculaire moyenne en poids du premier polymère va de 1000 à 100 000, de préférence de 1000 à 50 000, et mieux de 1 000 à 30 000.

20

99. Procédé selon l'une des revendications 86 à 98, caractérisé par le fait que la masse molaire moyenne en poids du premier polymère filmogène va de 2 000 à 20 000, et de préférence de 2 000 à 10 000.

25

100. Procédé selon l'une des revendications 86 à 99, caractérisé par le fait que la ou les chaînes grasses terminales sont liées au squelette par des groupes de liaison.

30

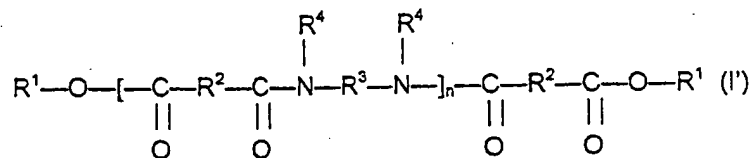
101. Procédé selon la revendication 100, caractérisé par le fait que les groupes de liaison sont des groupes ester.

102. Procédé selon l'une quelconque des revendications 86 à 101, caractérisé par le fait que les chaînes grasses ont de 12 à 68 atomes de carbone.

35

103. Procédé selon l'une quelconque des revendications 86 à 102, caractérisé par le fait que le premier polymère est choisi parmi les polymères de formule (I') suivante et leurs mélanges :

40



dans laquelle n désigne un nombre de motifs amide tel que le nombre de groupes ester représente de 10 % à 50 % du nombre total des groupes ester et amide ; R<sup>1</sup>

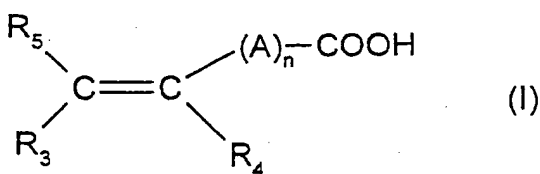
- est à chaque occurrence indépendamment un groupe alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone ;  $R^2$  représente à chaque occurrence indépendamment un groupe hydrocarboné en  $C_4$  à  $C_{42}$  à condition que au moins 50 % des groupes  $R^2$  représentent un groupe hydrocarboné en  $C_{30}$  à  $C_{42}$  ;  $R^3$  représente à
- 5 chaque occurrence indépendamment un groupe organique pourvu d'au moins 2 atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et optionnellement d'un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote ; et  $R^4$  représente à chaque occurrence indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{10}$  ou une liaison directe à  $R^3$  ou un autre  $R^4$  de sorte que l'atome d'azote auquel sont liés à la fois  $R^3$
- 10 et  $R^4$  fasse partie d'une structure hétérocyclique définie par  $R^4-N-R^3$ , avec au moins 50 % des  $R^4$  représentant un atome d'hydrogène.

104. Procédé selon la revendication 103, caractérisé par le fait que  $R^1$  est un
- 15 groupe alkyle en  $C_{12}$  à  $C_{22}$ .

105. Procédé selon la revendication 103 ou 104, caractérisé par le fait que  $R^2$  sont des groupes ayant de 30 à 42 atomes de carbone.

106. Procédé selon l'une quelconque des revendications 86 à 105, caractérisé par
- 20 le fait que le premier polymère est présent en une teneur allant de 0,01 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,05 % à 5 % en poids, et mieux allant de 0,1 % à 3 % en poids.

107. Procédé selon l'une quelconque des revendications 86 à 106, caractérisée
- 25 par le fait que le polymère filmogène anionique est choisi parmi :
- les polymères comportant des motifs carboxyliques dérivant de monomères mono ou diacides carboxyliques insaturés de formule (I) :



- 30 dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène ou soufre,  $R_5$  désigne un atome d'hydrogène, un
- 35 groupement phényle ou benzyle,  $R_3$  désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle,  $R_4$  désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement  $-CH_2-COOH$ , phényle ou benzyle,

- les polymères comprenant des motifs dérivant d'acide sulfonique tels que des motifs vinylsulfonique, styrènesulfonique, acrylamido alkylsulfonique, et les polyesters sulfoniques,
- et leurs mélanges.

5

108. Procédé selon l'une quelconque des revendications 86 à 107, caractérisé en ce que le polymère filmogène anionique est choisi parmi :

10

A) les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels, les sels de sodium des copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide, les sels de sodium d'acides polyhydroxycarboxyliques ;

15

B) les copolymères des acides acrylique ou méthacrylique avec un monomère monoéthylénique tel que l'éthylène, le styrène, les esters vinyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, éventuellement greffés sur un polyalkylène glycol tel que le polyéthylène glycol; les copolymères de ce type comportant dans leur chaîne un motif acrylamide éventuellement N-alkylé et/ou hydroxyalkylé, les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et les terpolymères de vinylpyrrolidone, d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> ;

20

C) les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que ceux comportant dans leur chaîne des motif acétate ou propionate de vinyle et éventuellement d'autres monomères tels que esters allylique ou méthallylique, éther vinylique ou ester vinylique d'un acide carboxylique saturé linéaire ou ramifié à longue chaîne hydrocarbonée tels que ceux comportant au moins 5 atomes de carbone, ces polymères pouvant éventuellement être greffés ;

25

D) les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters ; les copolymères d'anhydrides maléique, citraconique, itaconique et d'un ester allylique ou méthallylique comportant éventuellement un groupement acrylamide, méthacrylamide, une  $\alpha$ -oléfine, des esters acryliques ou méthacryliques, des acides acrylique ou méthacrylique ou la vinylpyrrolidone dans leur chaîne, les fonctions anhydrides sont monoestérifiées ou monoamidifiées ;

35

E) les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates,

40

F) l'acide désoxyribonucléique ;

G) les copolymères d'au moins un diacide carboxylique, d'au moins un diol et d'au moins un monomère aromatique bifonctionnel portant un groupement -SO<sub>3</sub>M avec

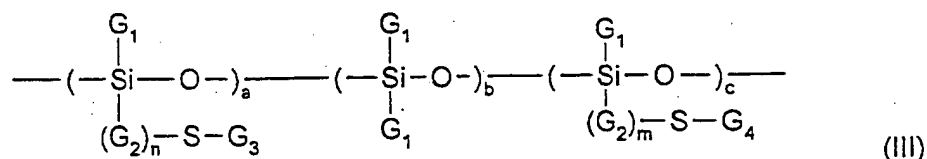
M représentant un atome d'hydrogène, un ion ammonium  $\text{NH}_4^+$  ou un ion métallique ;

- et leurs mélanges.

- 5 109. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 86 à 108, caractérisée en ce que le polymère filmogène anionique est choisi parmi :
- les homopolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ;
  - les copolymères d'acide acrylique tels que le terpolymère acide acrylique/acrylate d'éthyle/N-tertiobutylacrylamide ;
  - 10 - les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que les terpolymères acétate de vinyle / tertio-butyl benzoate de vinyle / acide crotonique et les terpolymères acide crotonique/acétate de vinyle/néododécanoate de vinyle ;
  - les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des
  - 15 dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters tels que les copolymères méthylvinyléther/anhydride maléique mono estérifié.
  - les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle ;
  - les copolymères d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle ;
  - les terpolymères de vinylpyrrolidone/acide acrylique/méthacrylate de lauryle ;
  - 20 - les copolymères acétate de vinyle/acide crotonique ;
  - les terpolymères acétate de vinyle/acide crotonique/polyéthylèneglycol ;
  - les sulfopolyesters obtenus par condensation de di-éthylèneglycol, de cyclohexane di-méthanol, d'acide isophtalique, d'acide sulfoisophtalique,
  - et leurs mélanges.

- 25 110. Procédé selon l'une quelconque des revendications 86 à 109, caractérisé par le fait que le polymère filmogène anionique est choisi parmi les polymères anioniques de type siliconés greffés comprenant une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère l'autre étant greffée sur la dite chaîne principale.

- 30 111. Procédé selon la revendication 110, caractérisé par le fait que le polymère siliconé greffé est choisi parmi les polymères siliconés comportant dans leur structure le motif de formule (III) suivant :



- 40 dans lequel les radicaux  $\text{G}_1$ , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  ou encore un radical phényle ; les radicaux  $\text{G}_2$ , identi-

- ques ou différents, représentent un groupe alkylène en  $C_1-C_{10}$  ;  $G_3$  représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique ;  $G_4$  représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique ; m et n sont égaux à 0 ou 1 ; a est un nombre entier allant de 0 et 50 ; b est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350, c est un nombre entier allant de 0 et 50 ; sous réserve que l'un des paramètres a et c soit différent de 0.
- 10 112. Procédé selon la revendication 111, caractérisé par le fait que le motif de formule (III) présente au moins l'une des caractéristiques suivantes :
- les radicaux  $G_1$  désignent un radical alkyle en  $C_1-C_{10}$  ;
  - n est non nul, et les radicaux  $G_2$  représentent un radical divalent en  $C_1-C_3$  ;
  - $G_3$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique ;
  - $G_4$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type (méth)acrylate d'alkyle en  $C_1-C_{10}$  ;
- 15 113. Procédé selon la revendication 111 ou 112, caractérisé par le fait que le motif de formule (III) présente simultanément les caractéristiques suivantes :
- les radicaux  $G_1$  désignent un radical méthyle ;
  - n est non nul, et les radicaux  $G_2$  représentent un radical propylène ;
  - $G_3$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique ;
  - $G_4$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins le (méth)acrylate d'isobutyle ou de méthyle.
- 20 114. Procédé selon l'une quelconque des revendications 86 à 113, caractérisé par le fait que le polymère filmogène cationique est choisi parmi les dérivés d'éther de cellulose quaternaires, les copolymères de cellulose avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, les cyclopolymères, les polysaccharides cationiques, les polymères cationiques siliconés, les copolymères vinylpyrrolidone-acrylate ou -méthacrylate de dialkylamino-alkyle quaternisés ou non, les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole, les polyamidoamines et leurs mélanges.
- 30 115. Procédé selon l'une quelconque des revendications 86 à 114, caractérisé par le fait que le polymère filmogène anionique est un polyméthacrylate de sodium.
- 40 116. Procédé selon l'une quelconque des revendications 86 à 115, caractérisé par le fait que le polymère filmogène cationique est une hydroxyalkyl( $C_1-C_4$ )cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires.
- 35

117. Procédé selon l'une quelconque des revendications 86 à 116, caractérisé par le fait que le polymère filmogène cationique est présent en une teneur allant de 0,01% à 20 % en poids, de préférence de 0,01 % à 15 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,05 % à 5 % en poids, du poids total de la composition.
- 5 118. Procédé selon l'une quelconque des revendications 86 à 117, caractérisé par le fait que le polymère filmogène anionique est présent en une teneur allant de 0,01 à 20% en poids du poids total de la composition, de préférence de 0,05 à 15% en poids et encore plus préférentiellement 0,1 % à 7 % en poids.
- 10 119. Procédé selon l'une quelconque des revendications 86 à 118, caractérisé par le fait que la phase grasse comprend au moins une cire.
- 15 120. Procédé selon la revendication 119, caractérisé par le fait que la cire est choisie dans le groupe formé par la cire d'abeilles, la cire de lanoline, les cires d'insectes de Chine, la cire de riz, la cire de Carnauba, la cire de Candellila, la cire d'Ouricury, la cire de fibres de liège, la cire de canne à sucre, la cire du Japon et la cire de sumac, la cire de montan, les cires microcristallines, les cires de paraffine, les ozokérites, la cire de cérésine, la cire de lignite, les cires de polyéthylène, 20 les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch, les esters d'acides gras et les glycérides concrets à 40°C, les cires obtenues par hydrogénation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C8-C32, les cires de silicone, les cires fluorées, et leurs mélanges.
- 25 121. Procédé selon la revendication 119 ou 120, caractérisé par le fait que la cire est présente en une teneur allant de 0,1 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 40 % en poids, et mieux de 1 % à 30 % en poids.
- 30 122. Procédé selon l'une quelconque des revendications 86 à 121, caractérisé par le fait que la phase grasse comprend au moins une huile choisie dans le groupe formé par les huiles d'origine minérale, animale, végétale ou synthétique, hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées, seules ou en mélange.
- 35 123. Procédé selon l'une quelconque des revendications 86 à 122, caractérisé par le fait que la phase grasse comprend au moins une huile volatile.
- 40 124. Procédé selon l'une quelconque des revendications 86 à 123, caractérisé par le fait que la phase grasse comprend une huile volatile choisie parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone.
125. Procédé selon la revendication 123 ou 124, caractérisé par le fait que l'huile

volatile est présente en une teneur allant de 0,1 % à 98 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 1 % à 65 % en poids.

- 5 126. Procédé selon l'une quelconque des revendications 86 à 125, caractérisé par le fait que la composition comprend une phase aqueuse contenant de l'eau ou un mélange d'eau et de solvant organique miscible à l'eau.

- 10 127. Procédé selon l'une quelconque des revendications 86 à 126, caractérisé par le fait que la composition contient au moins un additif choisi parmi les matières colorantes, les tensioactifs, les épaississants, les antioxydants, les charges, les conservateurs, les parfums, les neutralisants, les actifs cosmétiques ou dermatologiques, et leurs mélanges.

- 15 128. Procédé selon l'une quelconque des revendications 86 à 127, caractérisé par le fait que la composition se présente sous forme de mascara, de produit pour les sourcils, de produit pour les cheveux.



2819400

# RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FA 599168  
FR 0100479

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 1 064 920 A (OREAL) 3 janvier 2001 (2001-01-03)	1,18-20, 25-32, 38-47, 64-66, 71-78, 84-87, 107-109, 114-121, 127,128	A61K7/032 A61K7/025 A61K7/031 A61K7/043 A61K7/06
	* abrégé; exemples 1,2 *		
A	US 4 871 536 A (ARRAUDEAU JEAN-PIERRE ET AL) 3 octobre 1989 (1989-10-03) * exemples 1,2 *		
	* exemples 1,2 *		
A	EP 1 064 919 A (OREAL) 3 janvier 2001 (2001-01-03) * abrégé; exemple 1 *		
	* abrégé; exemple 1 *		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			A61K
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		17 septembre 2001	Stienon, P
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0100479 FA 599168**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 17-09-2001  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1064920	A	03-01-2001	FR 2795634 A1	05-01-2001
			EP 1064920 A1	03-01-2001
			WO 0101936 A1	11-01-2001
			JP 2001031539 A	06-02-2001
US 4871536	A	03-10-1989	LU 84210 A1	07-03-1984
			AT 395676 B	25-02-1993
			AT 221083 A	15-07-1992
			AU 559588 B2	12-03-1987
			AU 1586183 A	22-12-1983
			BE 897050 A1	15-12-1983
			CA 1208832 A1	29-07-1986
			CH 658186 A5	31-10-1986
			DE 3321650 A1	22-12-1983
			FR 2528699 A1	23-12-1983
			GB 2123290 A , B	01-02-1984
			IT 1162880 B	01-04-1987
			JP 1764896 C	11-06-1993
			JP 4045484 B	27-07-1992
			JP 59007107 A	14-01-1984
			NL 8302171 A	16-01-1984
EP 1064919	A	03-01-2001	FR 2795635 A1	05-01-2001
			BR 0006902 A	12-06-2001
			EP 1064919 A1	03-01-2001
			WO 0101935 A1	11-01-2001
			JP 2001055310 A	27-02-2001

EPO FORM P446S